

Flüssigkristallines Medium

Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium, sowie dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen.

5

Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflusst werden können. Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen), Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdreht nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("super-twisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdreht nematische Struktur.

10

15

20

25

Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedere Viskosität aufweisen und in den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben.

30

35

Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d.h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, dass die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdreht

- 2 -

nematischer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

5 Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, breiten nematischen Phasen, relativ niedriger Doppelbrechung, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität und geringerem Dampfdruck erwünscht.

10 Derartige Matrix-Flüssigkristallanzeigen sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d.h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

- 15
1. MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.
 - 20 2. Dünnschicht-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

20 Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modulartige Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt.

25 Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektro-optischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern wie z.B. CdSe oder TFT's auf der Basis von polykristallinem oder amorphem Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

30 Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen

35

- 3 -

erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart angeordnet ist, dass je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

5 Die TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten beleuchtet.

Der Begriff MFK-Anzeigen umfasst hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d.h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM =
10 Metall-Isolator-Metall).

Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformativ Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau.
15 Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch einen nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKOGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H.,
20 SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Addressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-
25 Anzeige und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten.
30 Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Weiterhin ist es wichtig, dass der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Besonders nachteilig sind auch die Tieftemperatureigenschaften der
35 Mischungen aus dem Stand der Technik. Gefordert wird, dass auch bei

- 4 -

tiefen Temperaturen keine Kristallisation und/oder smektische Phasen auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen somit nicht den heutigen Anforderungen.

- 5 Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten auch bei tiefen Temperaturen und niedriger Schwellenspannung, die diese Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße zeigen.
- 10 Neben Flüssigkristallanzeigen, die eine Hintergrundbeleuchtung verwenden, also transmissiv und gegebenenfalls transflektiv betrieben werden, sind besonders auch reflektive Flüssigkristallanzeigen interessant. Diese reflektiven Flüssigkristallanzeigen benutzen das Umgebungslicht zur Informationsdarstellung. Somit verbrauchen sie wesentlich weniger
- 15 Energie als hintergrundbeleuchtete Flüssigkristallanzeigen mit entsprechender Größe und Auflösung. Da der TN-Effekt durch einen sehr guten Kontrast gekennzeichnet ist, sind derartige reflektive Anzeigen auch bei hellen Umgebungsverhältnissen noch gut abzulesen. Dies ist bereits von einfachen reflektiven TN-Anzeigen, wie sie in z. B. Armbanduhren und Taschenrechnern verwendet werden, bekannt. Jedoch ist das Prinzip auch auf hochwertige, höher auflösende Aktiv-Matrix angesteuerte Anzeigen wie
- 20 z. B. TFT-Displays anwendbar. Hier ist wie bereits bei den allgemeinen üblichen transmissiven TFT-TN-Anzeigen die Verwendung von Flüssigkristallen mit niedriger Doppelbrechung (Δn) nötig, um eine geringe optische Verzögerung ($d \cdot \Delta n$) zu erreichen. Diese geringe optische Verzögerung führt zu einer meist akzeptablen geringen Blickwinkelabhängigkeit des Kontrastes (vgl. DE 30 22 818). Bei reflektiven Anzeigen ist die Verwendung von Flüssigkristallen mit kleiner Doppelbrechung noch
- 25 wichtiger als bei transmissiven Anzeigen, da bei reflektiven Anzeigen die effektive Schichtdicke, die das Licht durchquert, ungefähr doppelt so groß ist wie bei transmissiven Anzeigen mit derselben Schichtdicke.
- 30

35

- 5 -

Bei TN-(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

- 5 - erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen)
- lagerstabil, auch bei extrem tiefen Temperaturen
- Schaltbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen (out-door-use, Automobil, Avionik)
- 10 - erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer)
- kleine optische Doppelbrechung (Δn) für reflektive Anzeigen

15

Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren. Die aus der EP 1 046 693 A1 und EP 1 046 694 A1 bekannten Mischungen zeichnen sich durch ihre hohen Viskositäten aus.

20

Bei höher verdrehten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere Multiplexierbarkeit und/oder kleinere Schwellenspannung und/oder breitere nematische Phasenbereiche (insbesondere bei tiefen Temperaturen) ermöglichen. Hierzu ist eine weitere Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes (Klärpunkt, Übergang smektisch-nematisch bzw. Schmelzpunkt, Viskosität, dielektrische Größen, elastische Größen) dringend erwünscht.

25

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Medien insbesondere für derartige MFK-, TN- oder STN-Anzeigen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße, und vorzugsweise gleichzeitig sehr niedrige Schwellenspannungen, niedrige Viskositäten und hohe Werte für die Voltage Holding Ratio (VHR) aufweisen.

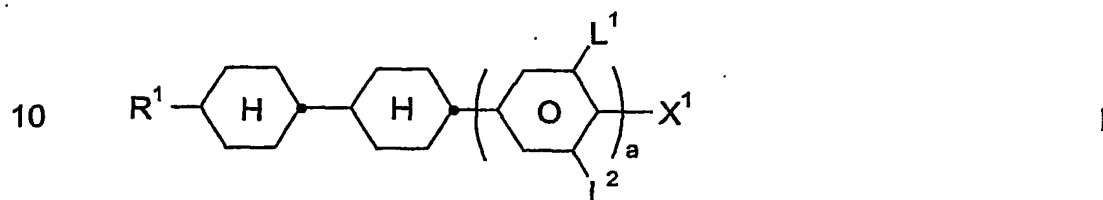
30

35

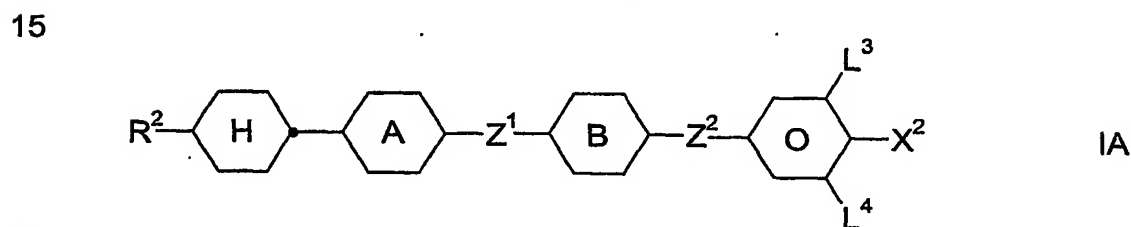
- 6 -

Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in Anzeigen erfindungsgemäße Medien verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I



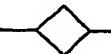
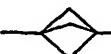

und eine oder mehrere Verbindungen der Formel IA,



20 enthält,

wobei der Anteil an Verbindungen der Formel I mindestens 18 Gew.% beträgt, und worin die einzelnen Reste folgende Bedeutungen besitzen:

25 R^1 einen Alkenylrest mit 2 bis 8 C-Atomen,

30 R^2 H, einen halogenierten, durch CN oder CF_3 substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CO-$, $-CH=CH-$, $-O-$, , ,  so

35 ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

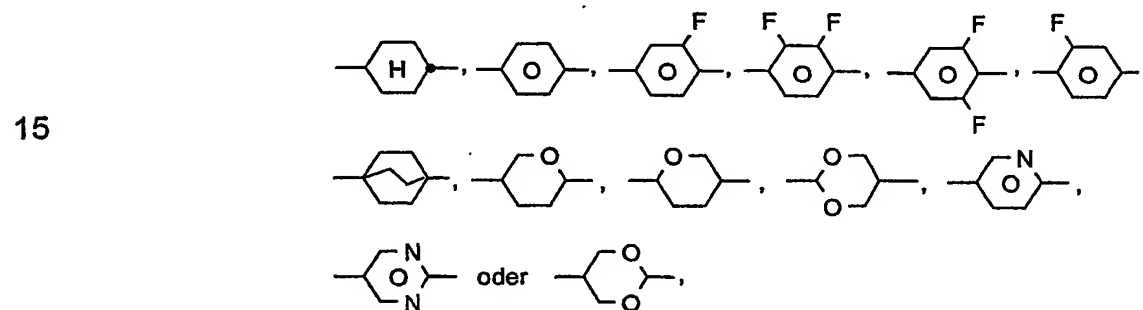
X¹ Alkylrest, Alkenylrest, Alkoxyrest oder Alkenyloxyrest mit jeweils bis zu 6 C-Atomen, im Fall a = 1 auch F, Cl, CN, SF₅, SCN, NCS, OCN,

5	X^2	F, Cl, CN, SF ₅ , SCN, NCS, OCN, halogener Alkylrest, halogener Alkenylrest, halogener Alkoxyrest oder halogener Alkenyloxyrest mit jeweils bis zu 6 C-Atomen.
---	-------	---

Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander -CF₂O-, -OCF₂- oder eine Einfachbindung, wobei Z¹ ≠ Z² ist,

10

—— und —— jeweils unabhängig voneinander



20

a 0 oder 1, und

L¹⁻⁴ jeweils unabhängig voneinander H oder F.

25 Die Verbindungen der Formeln I und IA besitzen einen breiten Anwen-
dungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können
diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssig-
kristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es
können aber auch Verbindungen der Formeln I und IA flüssigkristallinen
30 Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um
beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines
solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellen-
spannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren. Das erfindungs-
gemäße Mischungskonzept führt zu Mischungen, die sich gegenüber dem

35

- 8 -

Stand der Technik durch ihre sehr gute Reliability und ihr V_{th}/γ_1 -Verhältnis, insbesondere bei 2,5 V- und 3,3 V-Mischungen, auszeichnen. Die erfindungsgemäßen Mischungen sind insbesondere geeignet für Note-PC, PDA und andere mobile Anwendungen.

5 Die Verbindungen der Formeln I und IA sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

10 R^1 in Formel I bedeutet vorzugsweise Vinyl, 1E-Alkenyl oder 3-Alkenyl.

Falls R^2 in Formel IA einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach
15 bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecyloxy.

20 Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-(= Ethoxymethyl) oder 3-Oxybutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxypentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxyhexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxyheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, oder 7-Oxyoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadexyl.

25 Falls R^2 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-CH=CH-$ ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl,
30 Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

35

- 9 -

Falls R^2 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome. Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyl-oxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 2-Acetyloxypropyl, 3-Propionyl-oxypropyl, 4-Acetyl-oxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxy-carbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)-ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)-propyl, 3-(Ethoxy-carbonyl)-propyl oder 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

Falls R^2 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes -CH=CH- und eine benachbarte CH_2 -Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyl-oxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyl-oxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyl-oxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyl-oxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyl-oxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

Falls R^2 einen einfach durch CN oder CF_3 substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Die Substitution durch CN oder CF_3 ist in beliebiger Position.

Falls R^2 einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte

- 10 -

Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position.

5 Verbindungen mit verzweigten Flügelgruppen R^2 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

10 Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugt verzweigte Reste R^2 sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy,
15 1-Methylheptoxy.

Falls R^2 einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er
20 bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxy-carbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxy-carbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxy-carbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxy-carbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.
25 30

Die Verbindungen der Formeln I und IA werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.
35

- 11 -

Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen. Die Verbindungen der Formel IA sind z. B. aus der EP 1 046 693 A1 und EP 1 046 694 A1 bekannt. Die Verbindungen der Formel I sind beispielsweise beschrieben in EP 0 122 389 B1.

5 Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Anzeigen (insbesondere STN- oder MFK-Anzeigen mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte auf den Trägerplatten und einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssig-

10 kristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie und hohem spezifischem Widerstand), die derartige Medien enthalten sowie die Verwendung dieser Medien für elektrooptische Zwecke.

15 Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes. Die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, Viskosität bei tiefer Temperatur, thermischer und UV-Stabilität und dielektrischer Anisotropie übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

20 Gegenüber den aus der EP 1 046 694 A1 offenbarten Mischungen besitzen die erfindungsgemäßen Mischungen einen höheren Klärpunkt, niedrige γ_1 -Werte, niedrigere Werte für Fließviskosität und sehr hohe Werte für die VHR bei 100 °C. Die erfindungsgemäßen Mischungen sind bevorzugt als TN-TFT-Mischungen für Note-PC-Anwendungen mit 3,3 und 2,5 V-Treibern geeignet.

25 Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei Beibehaltung der nematischen Phase bis -30 °C, besonders bevorzugt bis -40 °C, Klärpunkt oberhalb 70 °C, vorzugsweise oberhalb 75 °C, besonders bevorzugt ≥ 80 °C, gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte $\Delta\epsilon \geq 6$, vorzugsweise ≥ 8 und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MFK-Anzeigen erzielt werden können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet. Die TN-Schwellen liegen unterhalb

30 1,5 V, vorzugsweise unterhalb 1,4 V, besonders bevorzugt $< 1,3$ V.

35

- 12 -

Es versteht sich, dass durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z.B. oberhalb 110 °C) bei höheren Schwellenspannungen oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können bei entsprechend wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem $\Delta\epsilon$ und somit geringen Schwellen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C.H. Gooch und H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 1974; C.H. Gooch und H.A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften, wie z.B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum, eine kleinere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

Die Fließviskosität ν_{20} bei 20 °C ist vorzugsweise $< 20 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, besonders bevorzugt $< 19 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Die Rotationsviskosität γ_1 der erfindungsgemäßen Mischungen bei 20 °C ist vorzugsweise $< 140 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, besonders bevorzugt $< 120 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 100°, insbesondere mindestens 110°. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -40° bis +80°.

Bei Flüssigkristallanzeigen ist eine kleine Schaltzeit erwünscht. Dies gilt besonders für Anzeigen die Videowiedergabe-fähig sind. Für derartige Anzeigen werden Schaltzeiten (Summe: $t_{\text{on}} + t_{\text{off}}$) von maximal 16 ms benötigt. Die Obergrenze der Schaltzeit wird durch die Bildwiederholfrequenz bestimmt.

35

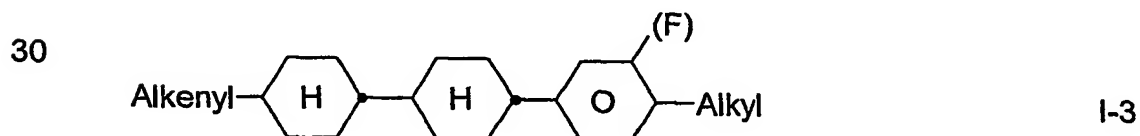
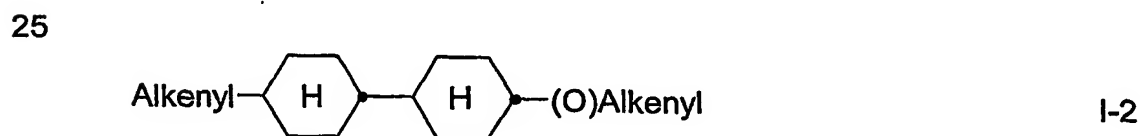
- 13 -

Messungen des "Voltage Holding-ratio" (HR) [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] haben ergeben, dass erfindungsgemäße Mischungen
 5 enthaltend Verbindungen der Formel I und IA eine deutlich kleinere Abnahme des HR mit steigender Temperatur aufweisen als analoge Mischungen enthaltend anstelle den Verbindungen der Formel IA

Cyanophenylcyclohexane der Formel $R-\text{H}-\text{O}-\text{CN}$ oder Ester der
 10 Formel $R-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{CN}$.

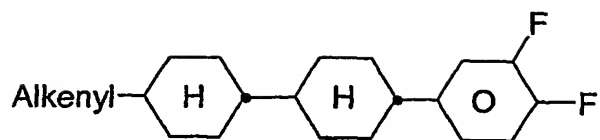
Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten vorzugsweise wenig ($\leq 20\%$, insbesondere $\leq 10\%$) oder keine Nitrile. Die Holding Ratio der
 15 erfindungsgemäßen Mischungen beträgt bei 20°C mindestens 98% , vorzugsweise $> 99\%$. Auch die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist erheblich besser, d.h. sie zeigen eine deutlich kleinere Abnahme des HR unter UV-Belastung.

20 Formel I umfasst vorzugsweise Verbindungen der Formeln I-1 bis I-5:



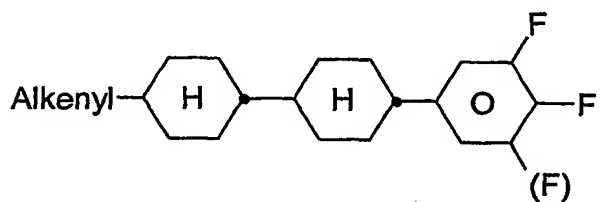
35

- 14 -



I-4

5

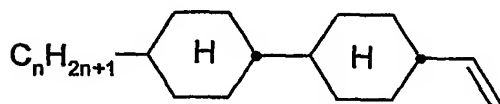


I-5

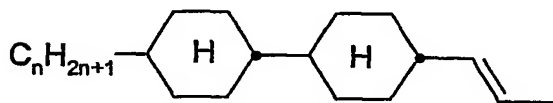
10

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind Verbindungen der Formeln

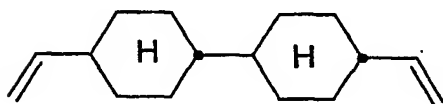
15



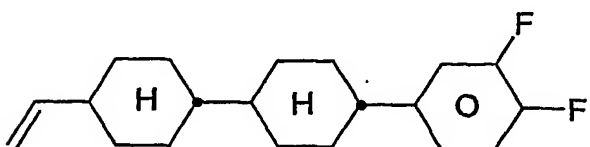
20



25

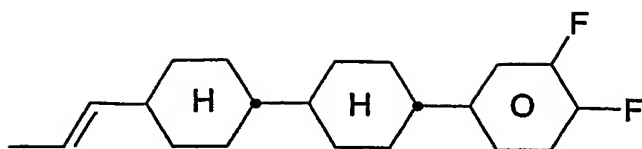


30

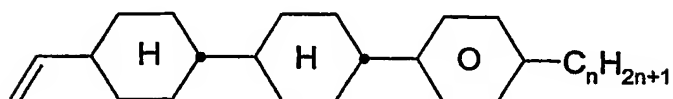


35

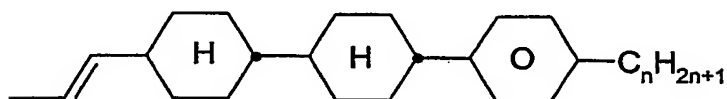
- 15 -



5



10



worin

n 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 5 bedeutet.

15

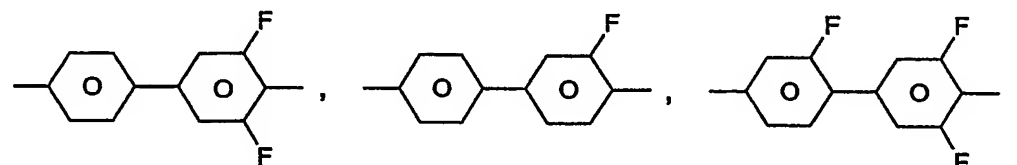
Alkyl bedeutet geradkettiges Alkyl mit 1-15 C-Atomen, vorzugsweise CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$.

20

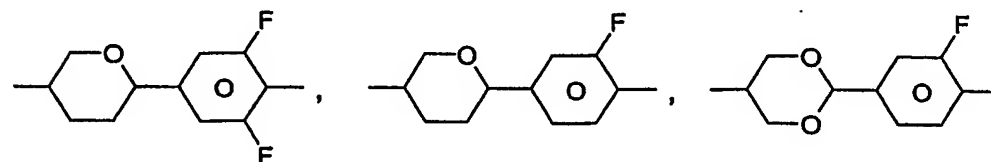
Alkenyl bedeutet vorzugsweise $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$.

Die Ringe A und B bedeuten vorzugsweise

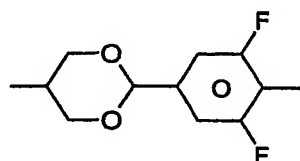
25



30



oder



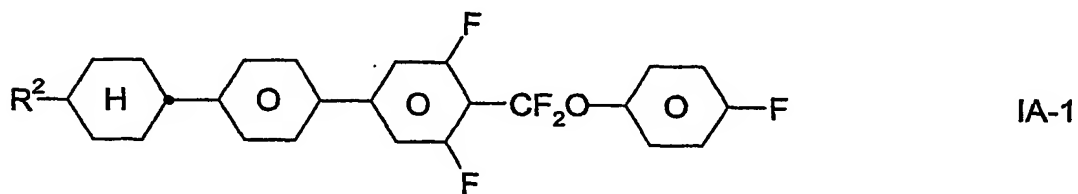
35

- 16 -

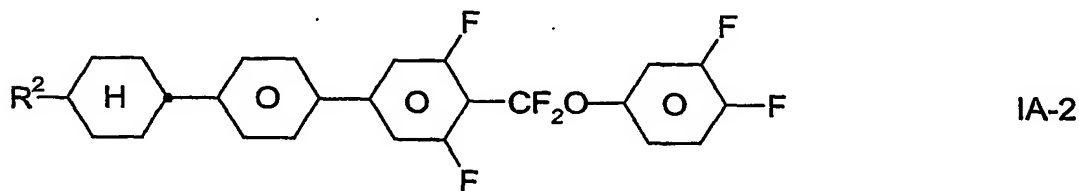
Bevorzugt sind erfindungsgemäße Medien, die wenigstens eine Verbindung der Formel I-1 und/oder I-2 enthalten.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel IA sind Verbindungen der Formeln IA-1 bis IA-30:

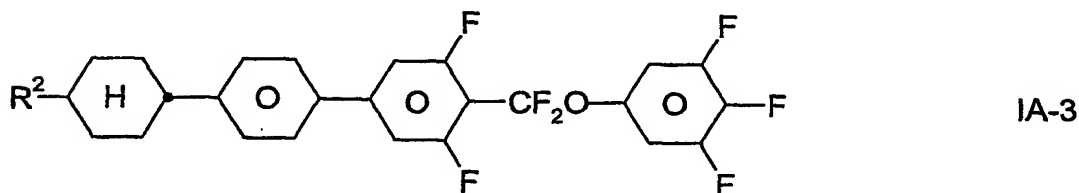
5



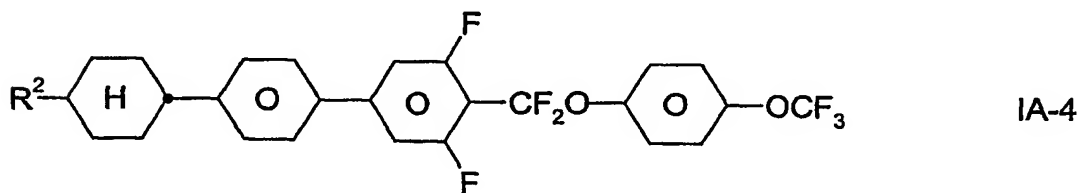
10



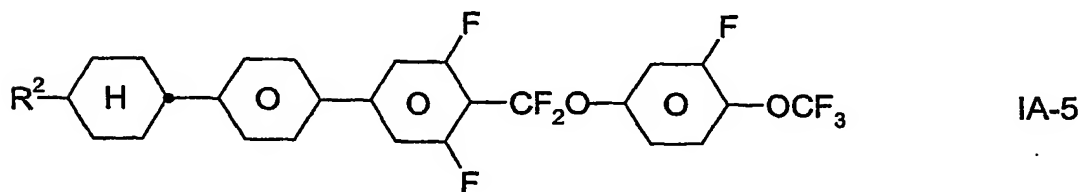
15



20



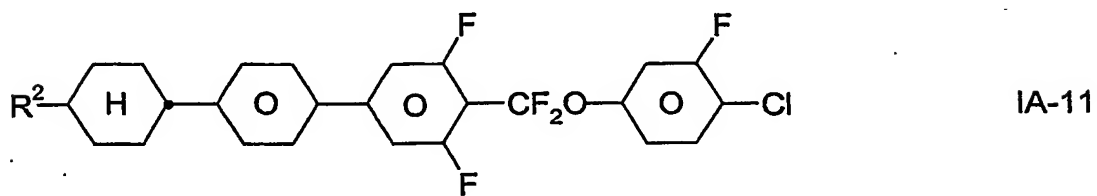
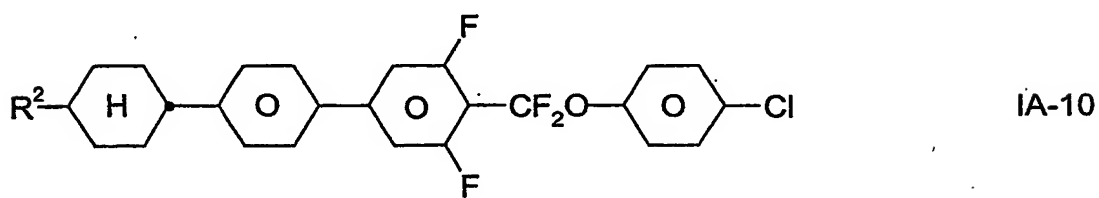
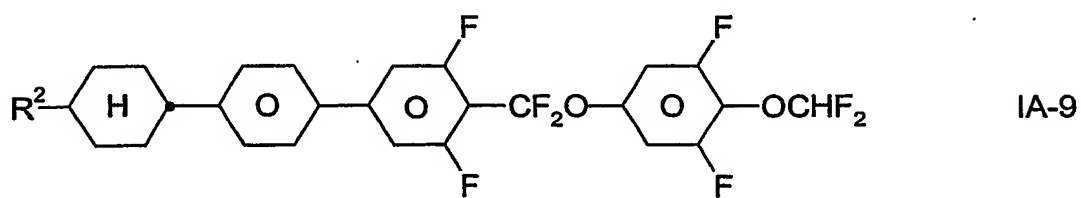
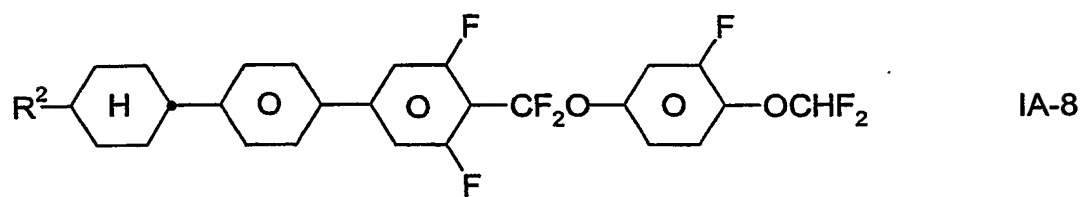
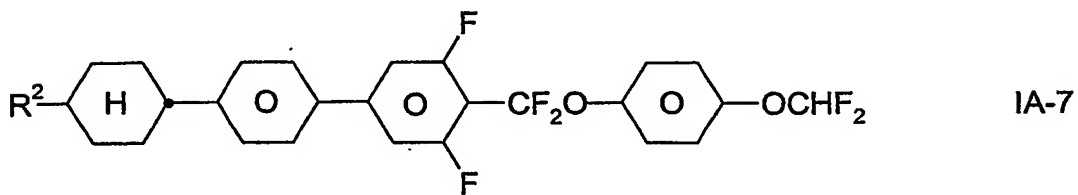
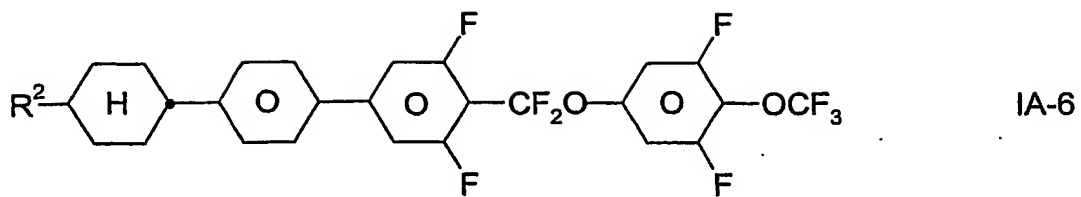
25



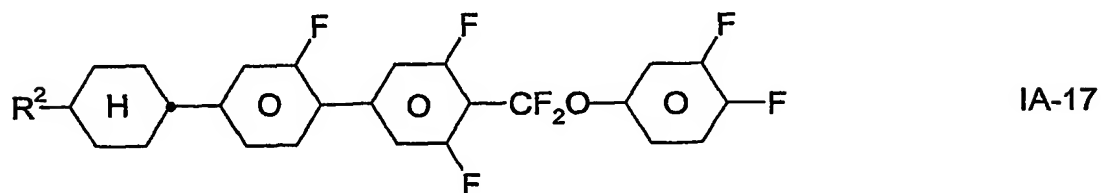
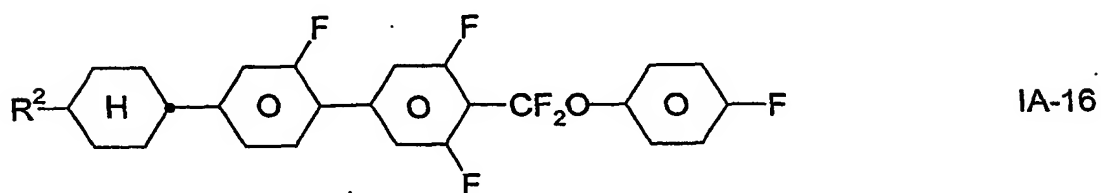
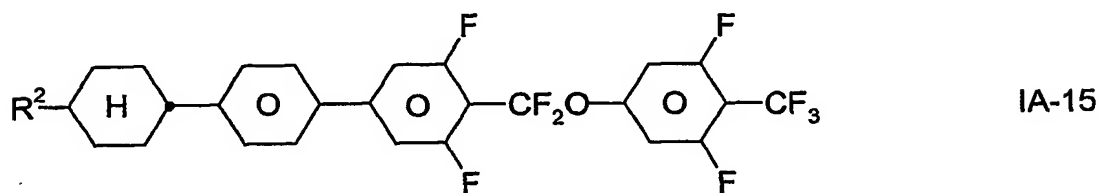
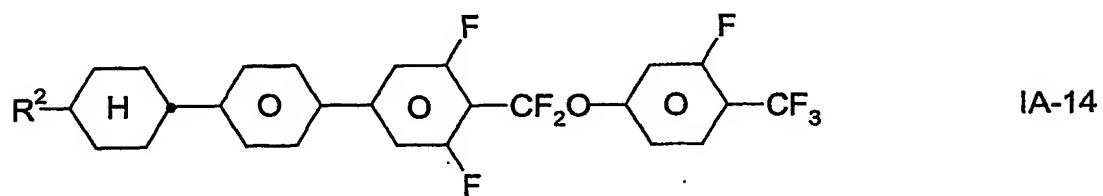
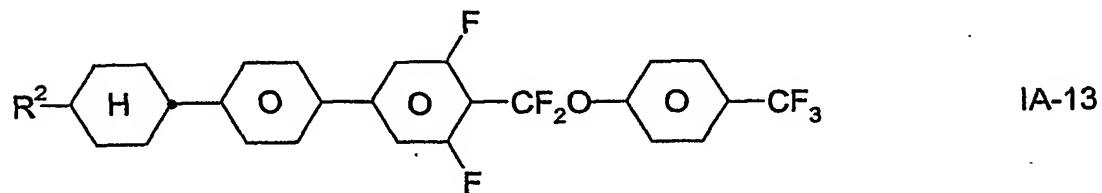
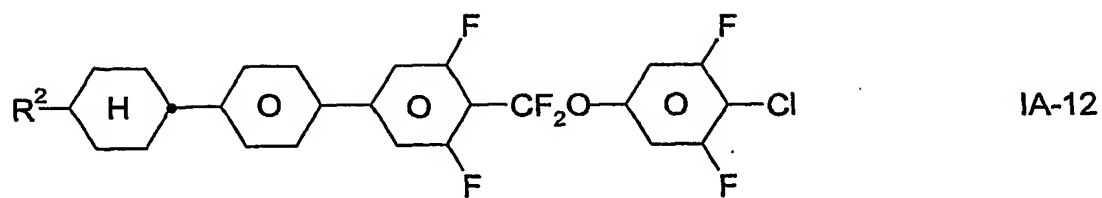
30

35

- 17 -

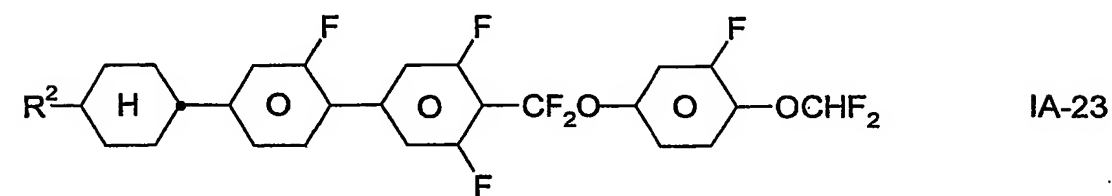
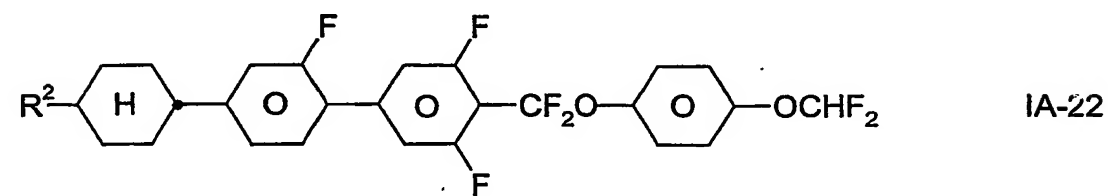
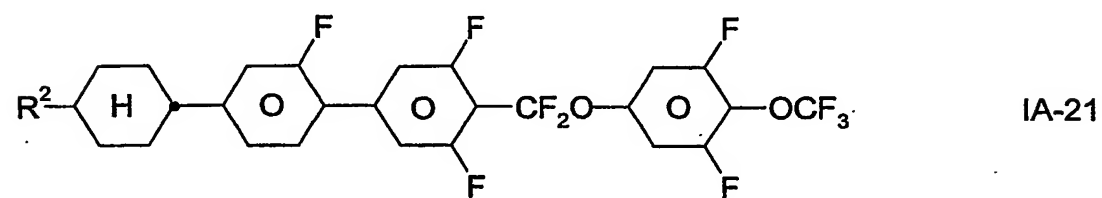
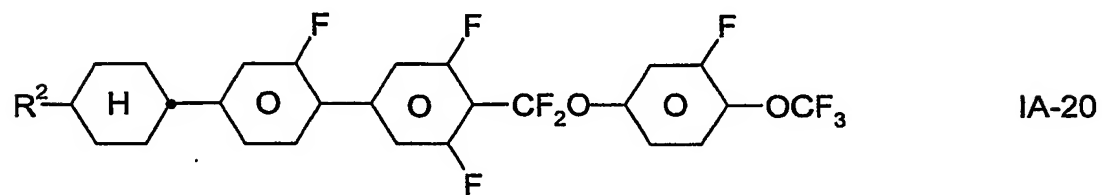
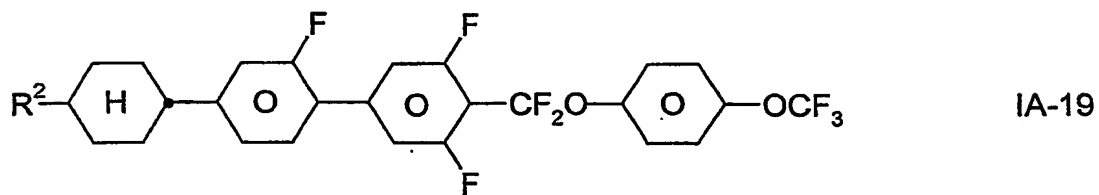
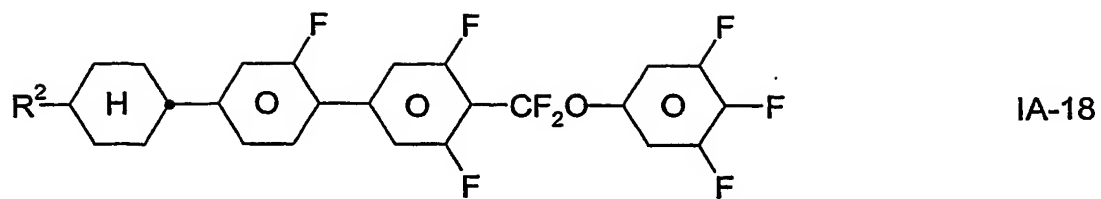


- 18 -

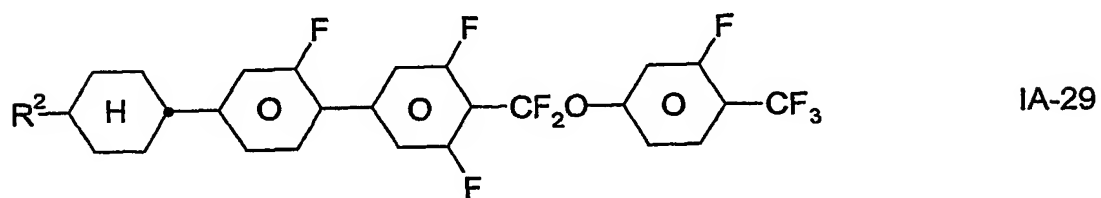
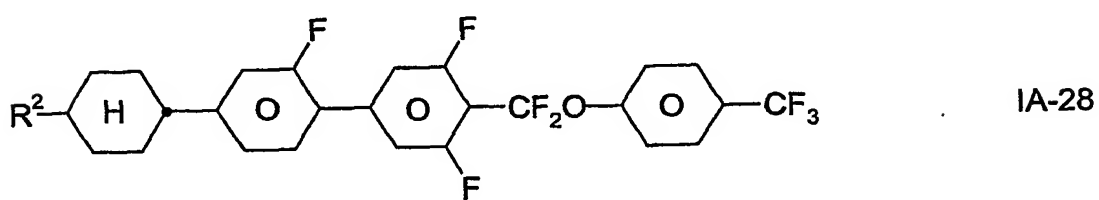
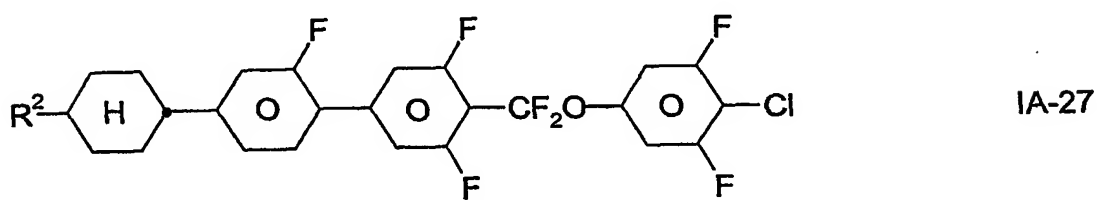
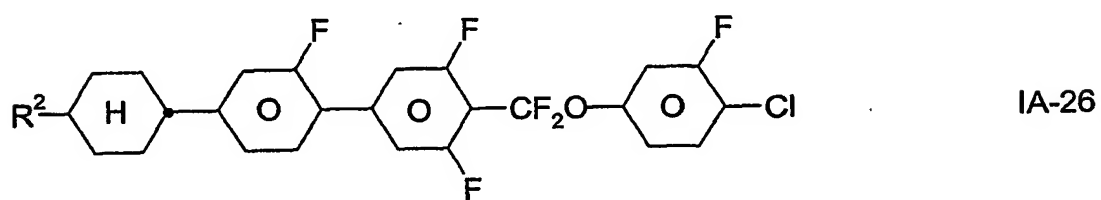
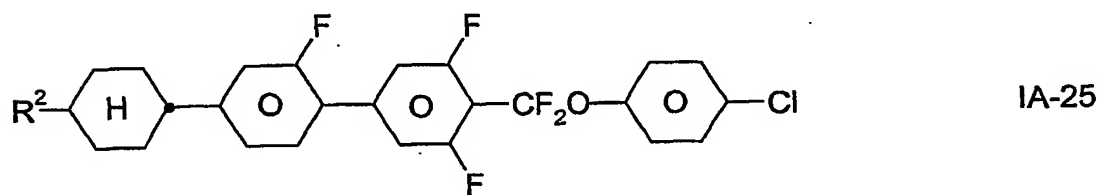
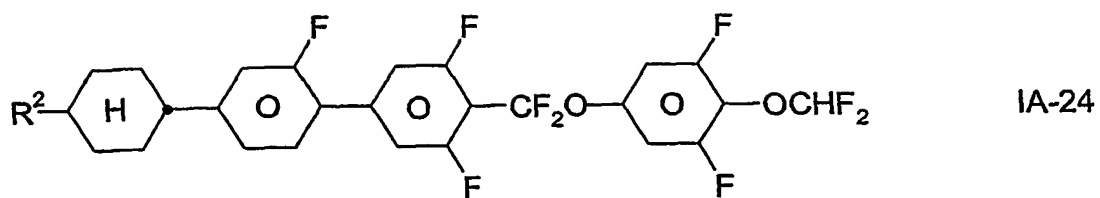


35

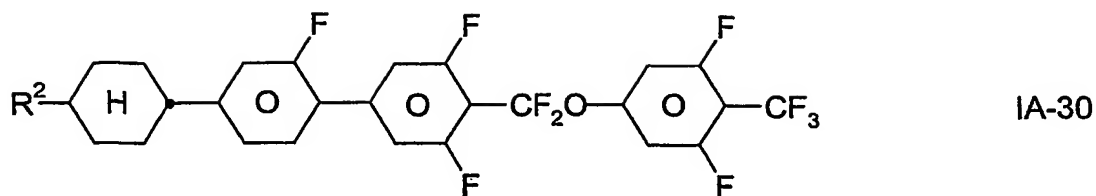
- 19 -



- 20 -



- 21 -



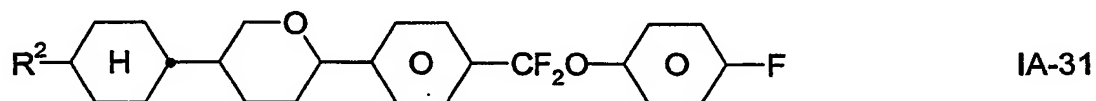
5 worin R² die oben angegebenen Bedeutungen hat.

Von diesen bevorzugten Verbindungen sind besonders bevorzugt solche der Formeln IA-2, IA-3, IA-5; IA-6 und IA-14, IA-15 und IA-18, insbesondere die der Formeln IA-3 und IA-15.

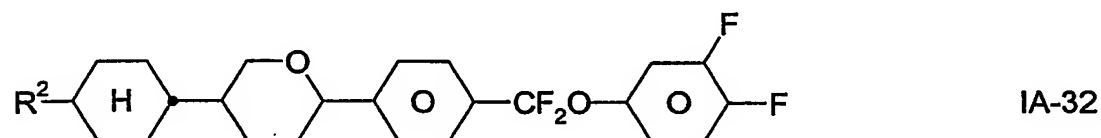
10

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel IA, die mindestens einen heterocyclischen Ring enthalten, insbesondere Verbindungen der Formeln

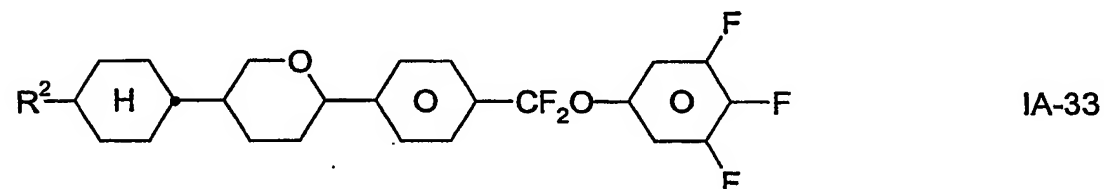
15



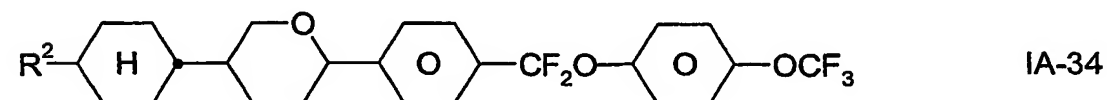
20



25

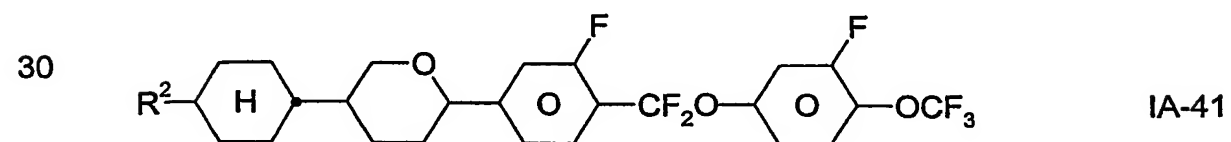
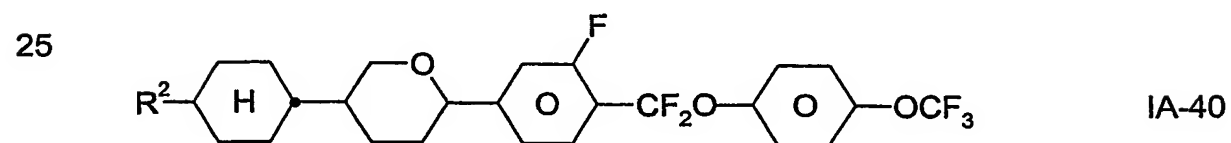
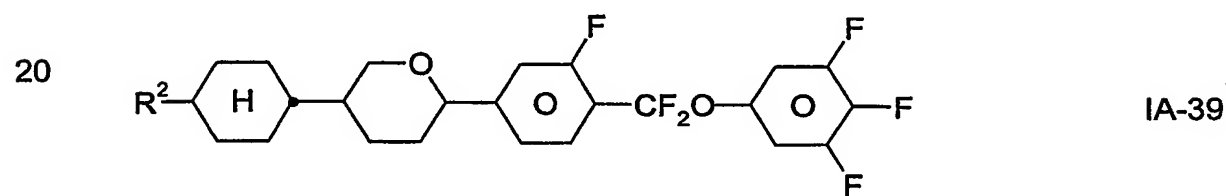
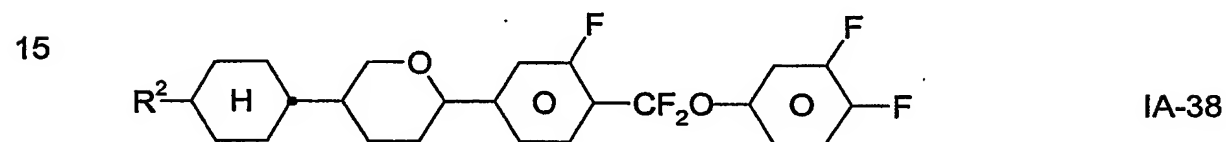
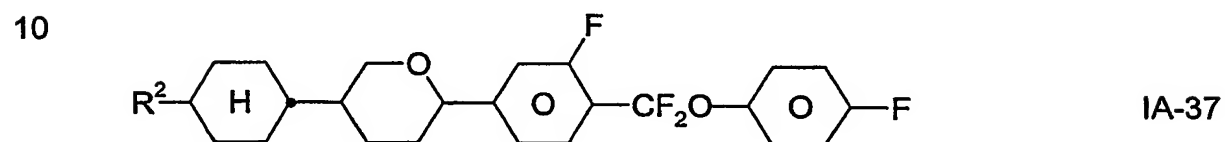
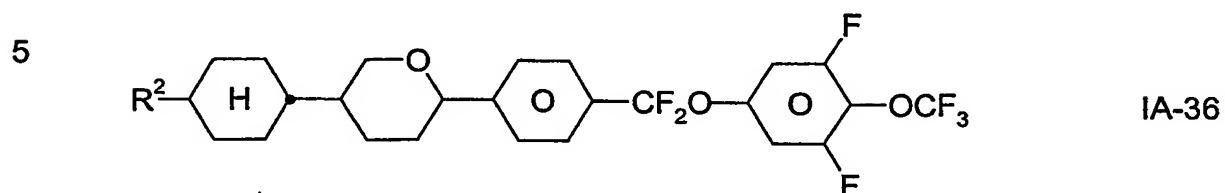
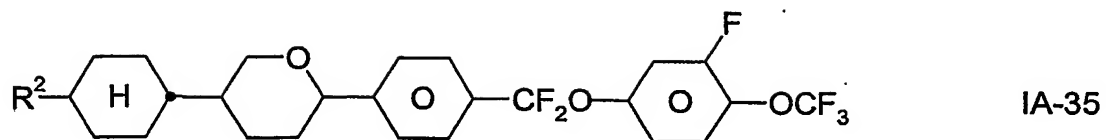


30



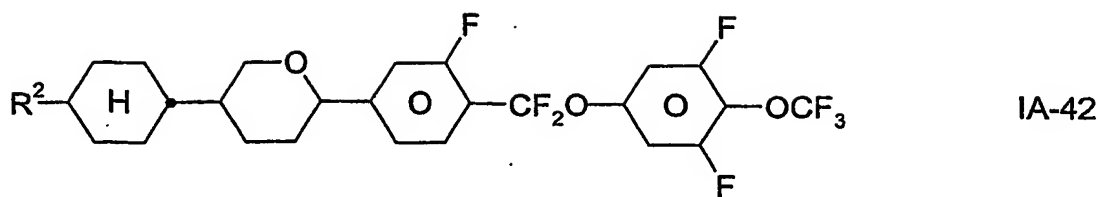
35

- 22 -

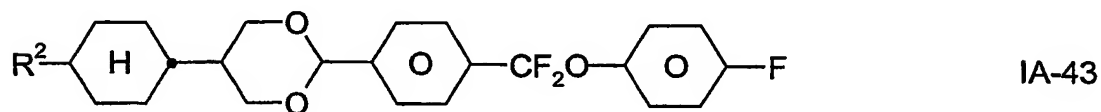


35

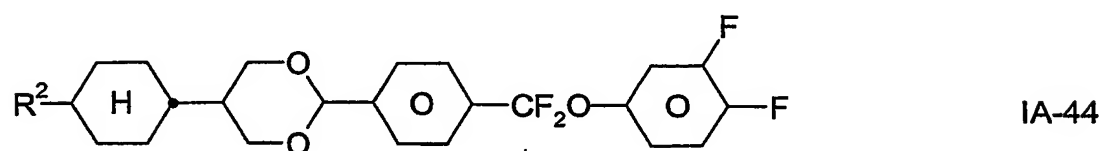
- 23 -



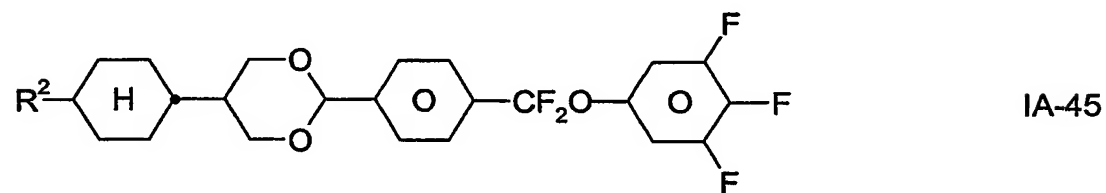
5



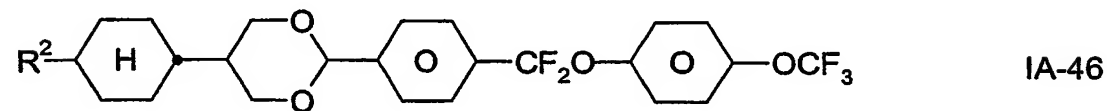
10



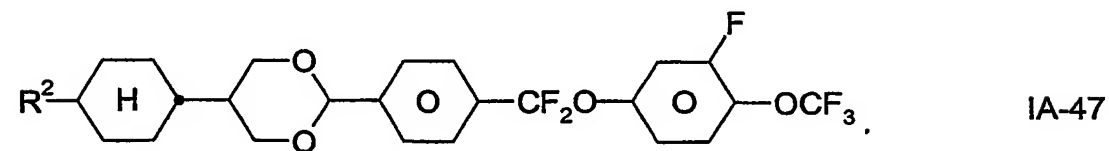
15



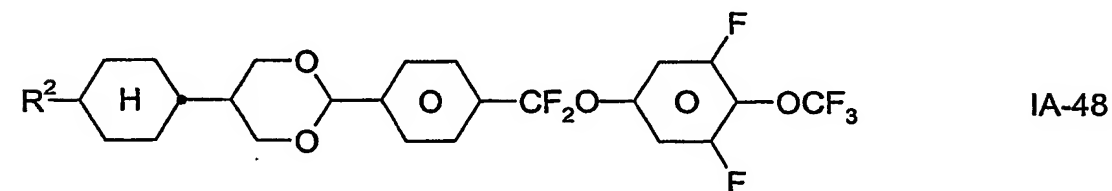
20



25

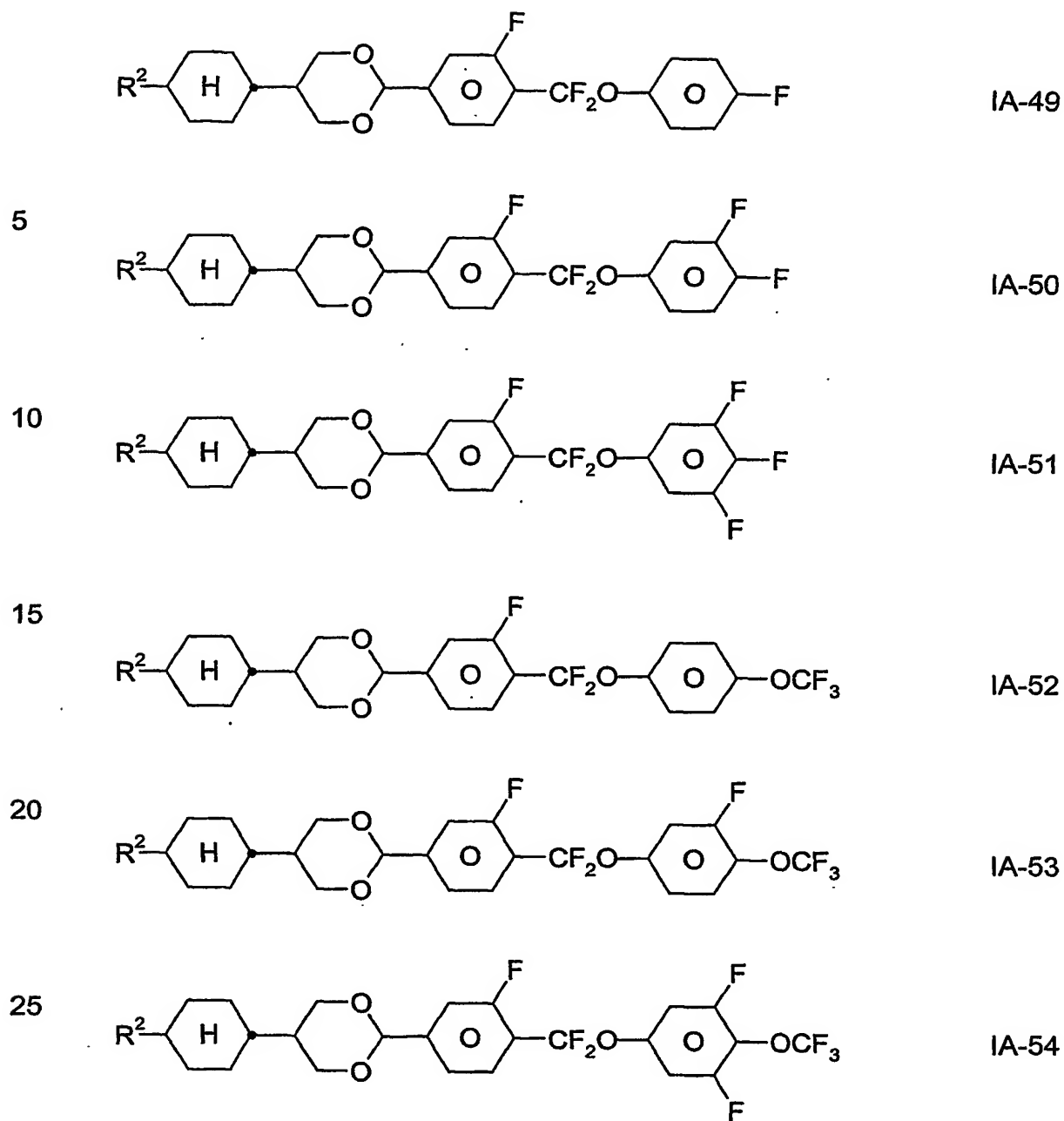


30



35

- 24 -

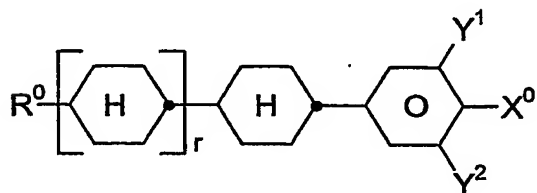


R^2 bedeutet vorzugsweise in den Verbindungen der Formeln IA und IA-1 bis IA-54 H, geradkettiges Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen, insbesondere CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$, $n-C_6H_{13}$, $n-C_7H_{15}$, ferner 1E- oder 3-Alkenyl, insbesondere $CH_2=CH$, $CH_3CH=CH$, $CH_2=CHCH_2CH_2$, $CH_3CH=CH-CH_2CH_2$.

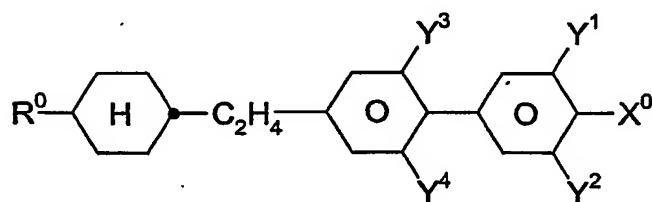
- 25 -

Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben:

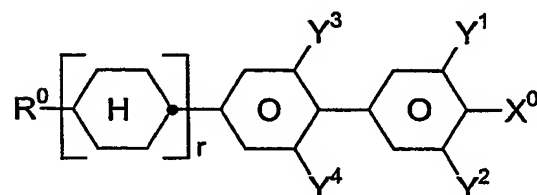
- Das Medium enthält ein, zwei oder mehr Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Formeln IA-1 bis IA-54;
- 5 - Das Medium enthält vorzugsweise jeweils eine oder mehrere, vorzugsweise zwei oder drei, Verbindungen (Homologen) der Formeln I-1 und IA-15;
- 10 - Das Medium enthält vorzugsweise jeweils eine oder mehrere, vorzugsweise zwei oder drei, Verbindungen (Homologen) der Formeln I-1 und IA-3;
- Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II bis VI:
- 15



II



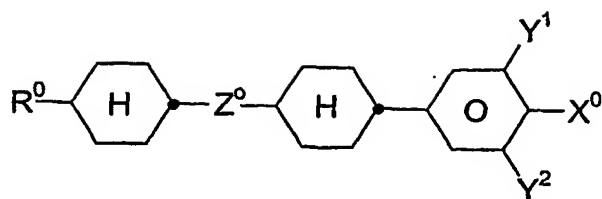
III



IV

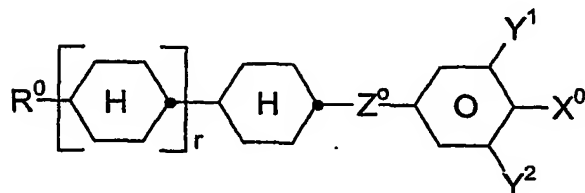
35

- 26 -



V

5



VI

10

worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

15 R^0 H, n-Alkyl, Alkoxy, Oxaalkyl, Fluoralkyl, Alkenyloxy oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,

X^0 F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl, Alkenyloxy oder Alkoxy mit bis zu 6 C-Atomen,

20 Z^0 $-C_2F_4-$, $-CF=CF-$, $-CH=CF-$, $-CF=CH-$, $-CH=CH-$,
 $-O(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_3O-$, $-C_2H_4-$, $-(CH_2)_4-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$,
 $-OCH_2-$ oder $-CH_2O-$,

25 Y^{1-4} jeweils unabhängig voneinander H oder F,

r 0 oder 1,

wobei die Verbindung der Formel II nicht mit der Formel I identisch ist.

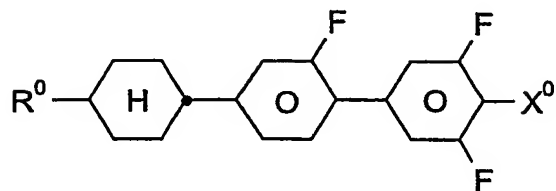
30

35

- 27 -

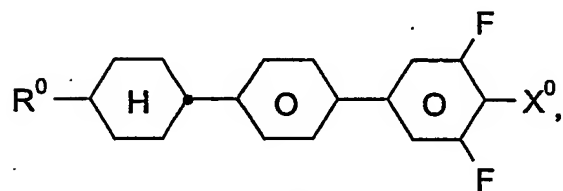
Die Verbindung der Formel IV ist vorzugsweise

5



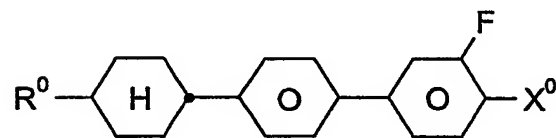
IVa

10



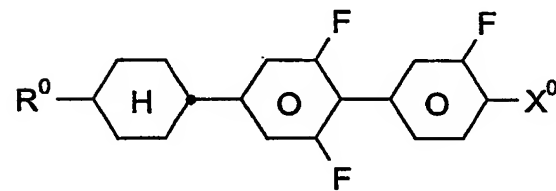
IVb

15



IVc

20

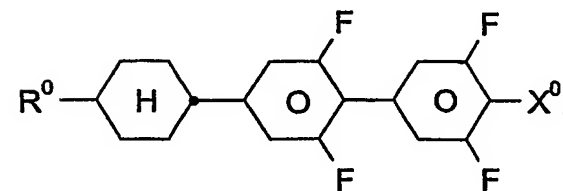


IVd

25

oder

30



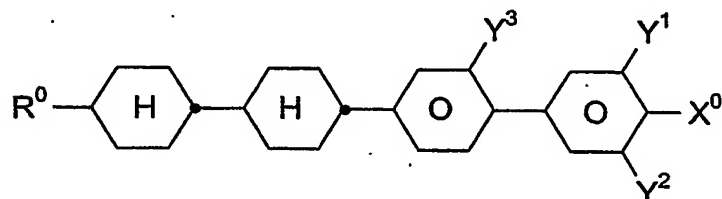
IVe

35

- 28 -

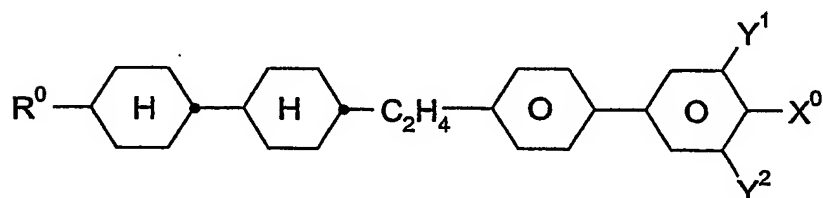
- Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln VII bis XIII:

5



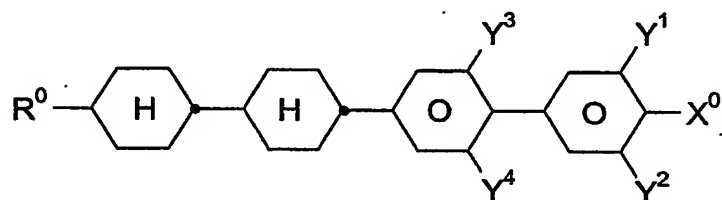
VII

10



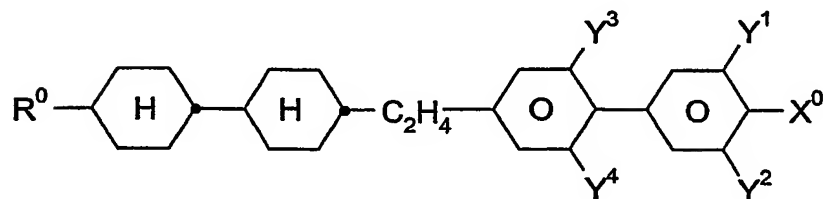
VIII

15



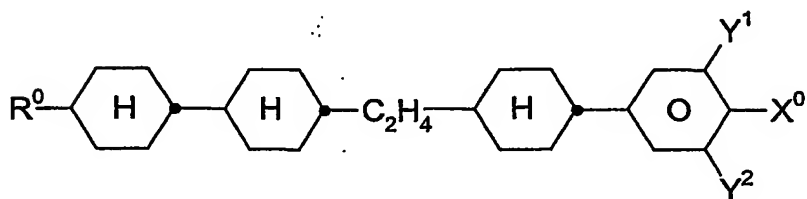
IX

20



X

25

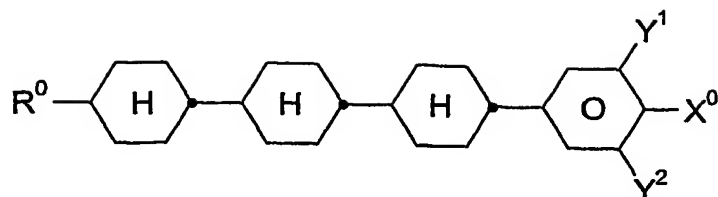


XI

30

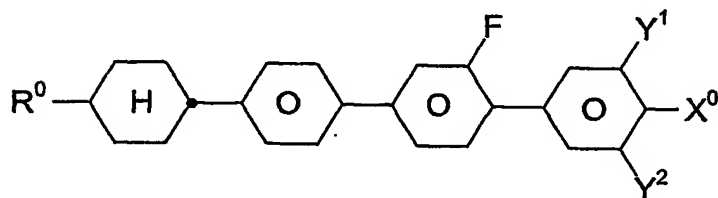
35

- 29 -



XII

5



XIII

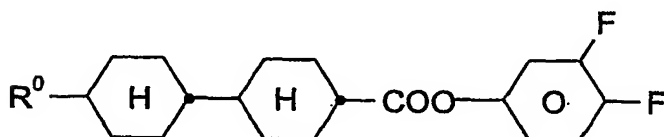
10

worin R^0 , X^0 , Y^1 und Y^2 jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 4 angegebenen Bedeutung haben. Y^3 und Y^4 bedeuten jeweils unabhängig voneinander H oder F. X^0 ist vorzugsweise F, Cl, CF_3 , OCF_3 oder $OCHF_2$. R^0 bedeutet vorzugsweise Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 6 C-Atomen.

15

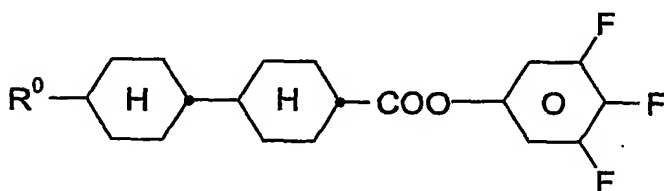
- Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Ester-Verbindungen der Formeln Ea bis Ef:

20



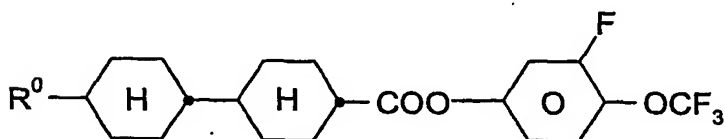
Ea

25



Eb

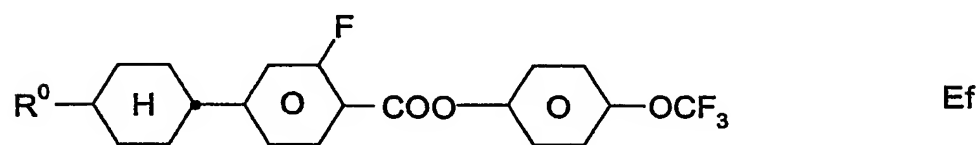
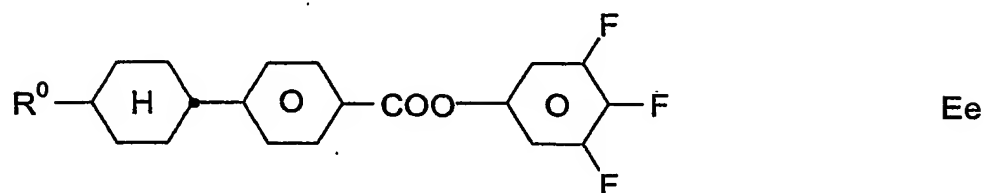
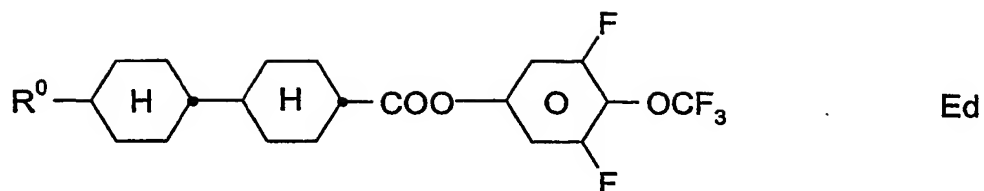
30



Ec

35

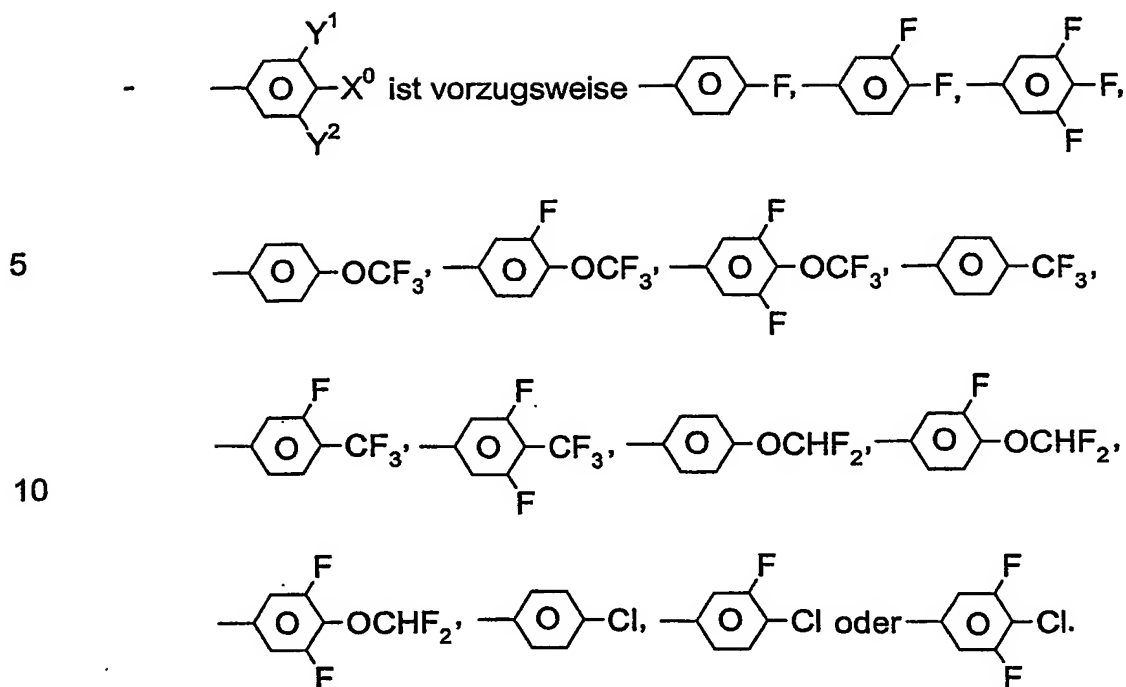
- 30 -



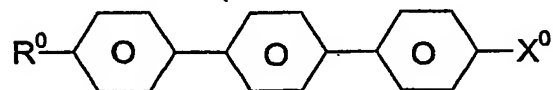
worin R^0 die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung hat;

- 20
- Der Anteil der Verbindung der Formeln Ea bis Ef ist vorzugsweise 10-30 Gew.%, insbesondere 15-25 Gew.%;
 - Der Anteil an Verbindungen der Formeln IA und I bis VI zusammen beträgt im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.%;
 - Der Anteil an Verbindungen der Formel I beträgt im Gesamtgemisch ≥ 18 Gew.%, vorzugsweise ≥ 20 Gew.%, insbesondere ≥ 22 Gew.%, ganz besonders bevorzugt ≥ 24 Gew.%;
 - Der Anteil an Verbindungen der Formel IA beträgt im Gesamtgemisch 5 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.%;
 - Der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis VI im Gesamtgemisch beträgt 30 bis 80 Gew.%;
- 35

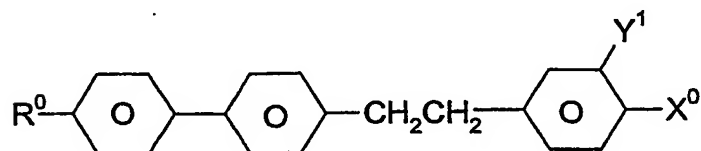
- 31 -



- Das Medium enthält Verbindungen der Formeln II, III, IV, V oder VI;
- R^0 ist geradkettiges Alkyl oder Alkenyl mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen;
- Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln IA und I bis VI;
- Das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln XIV bis XVII:

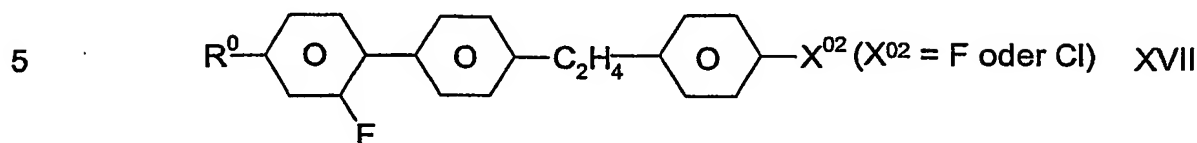
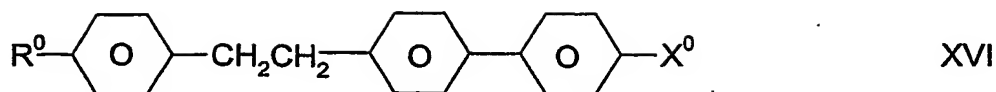


XIV



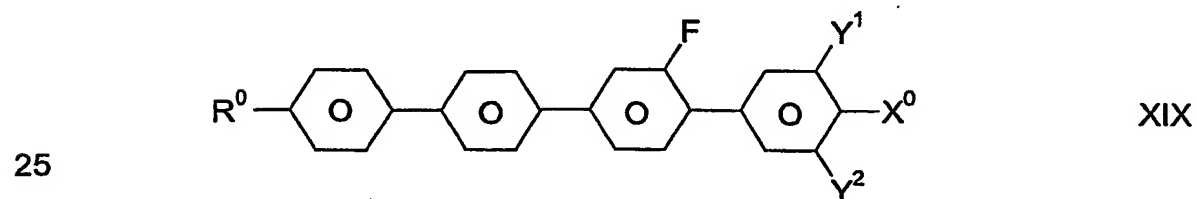
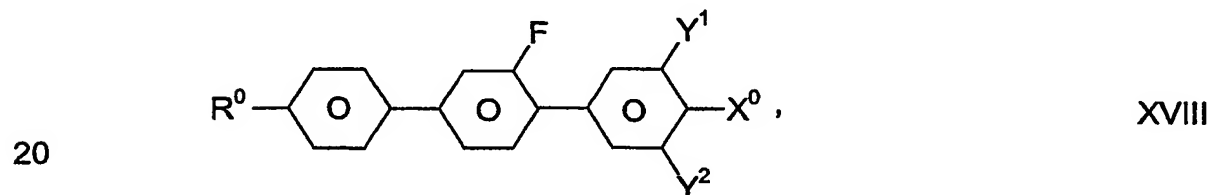
XV

- 32 -



10 worin R^0 und X^0 die oben angegebene Bedeutung haben und die 1,4-Phenylenringe durch CN, Chlor oder Fluor substituiert sein können. Vorzugsweise sind die 1,4-Phenylenringe ein- oder mehrfach durch Fluoratome substituiert.

15 - Das Medium enthält zusätzlich ein oder mehrere Verbindungen der Formeln XVIII und/oder XIX,



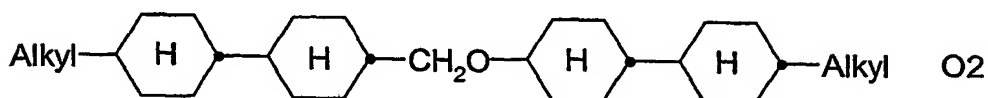
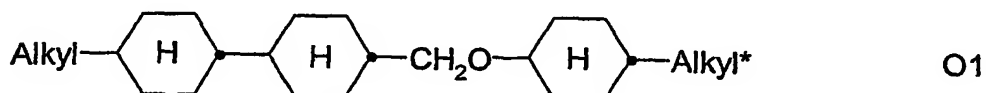
worin R^0 , X^0 , Y^1 , Y^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

30 Der Anteil der Verbindungen der Formel XVIII in der erfindungsgemäßen Mischung beträgt 2-30 Gew.%, während Verbindungen der Formel XIX mit 0,5-30 Gew.% in der Mischung enthalten sein können. Die Verbindungen der Formel XIX beeinflussen auch gleichzeitig positiv die UV-Stabilität der Mischungen.

35

- 33 -

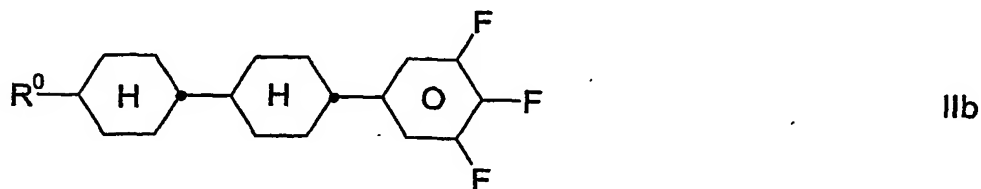
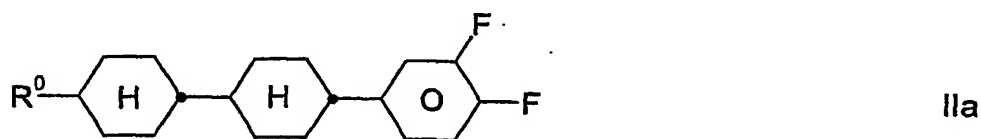
- Das Medium enthält zusätzlich ein, zwei, drei oder mehr, vorzugsweise zwei oder drei, Verbindungen der Formel



15 worin "Alkyl" und "Alkyl*" jeweils unabhängig voneinander ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1-9 C-Atomen bedeutet.

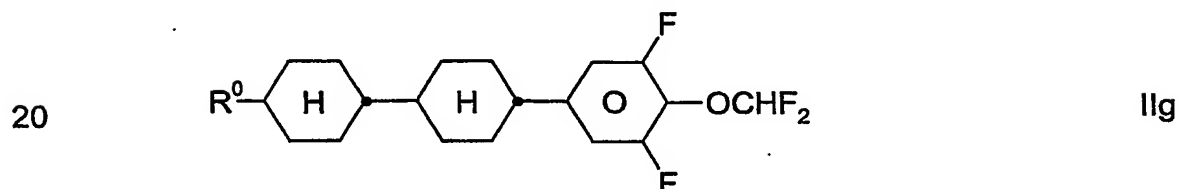
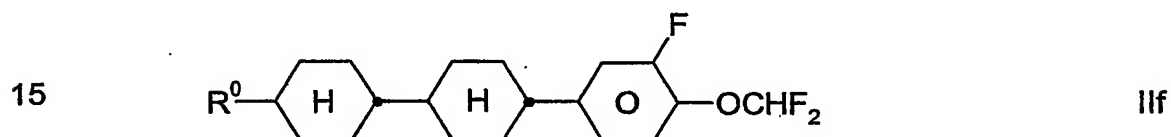
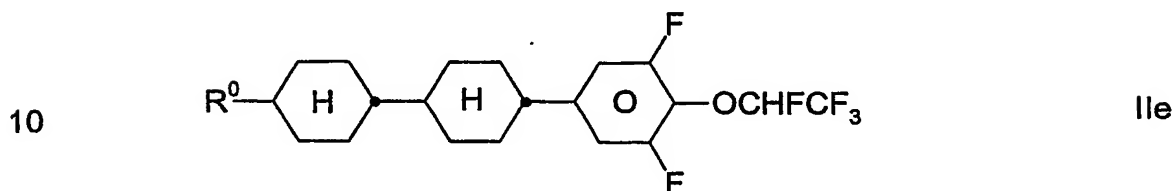
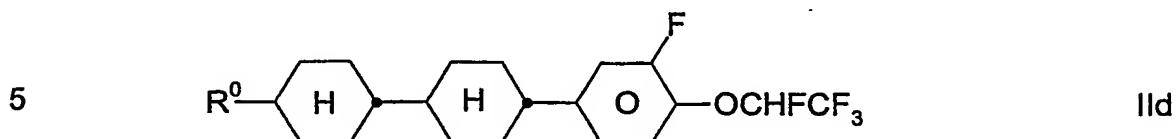
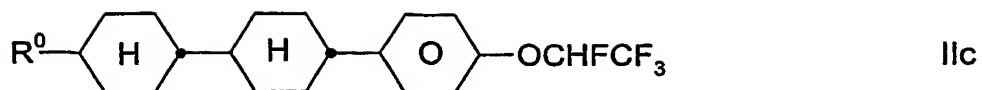
Der Anteil der Verbindungen der Formeln O1 und/oder O2 in den erfindungsgemäßen Mischungen beträgt vorzugsweise 5-10 Gew.%.
15

- Das Medium enthält vorzugsweise 5-35 Gew.% der Verbindung IVa.
- Das Medium enthält vorzugsweise eine, zwei oder drei Verbindungen der Formel IVa, worin X^o F oder OCF₃ bedeutet.
20
- Das Medium enthält vorzugsweise ein oder mehrere Verbindungen der Formeln IIa bis IIg,



35

- 34 -



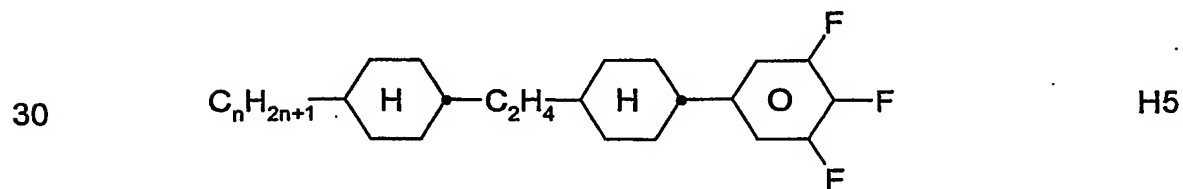
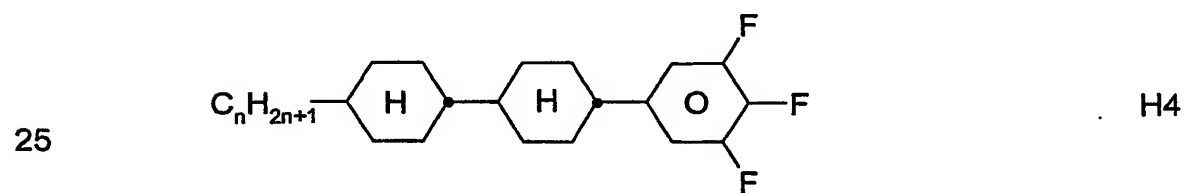
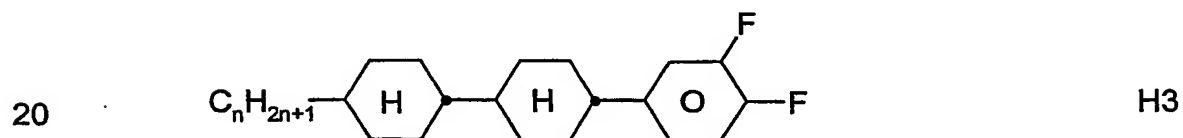
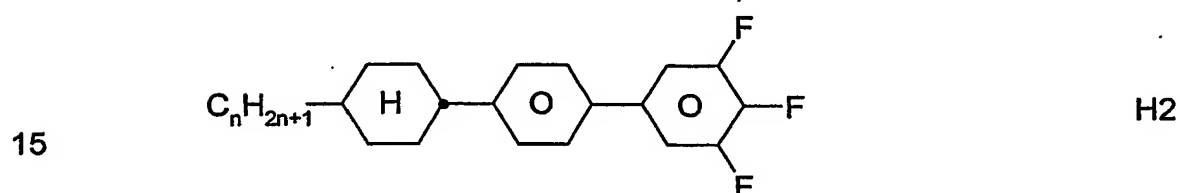
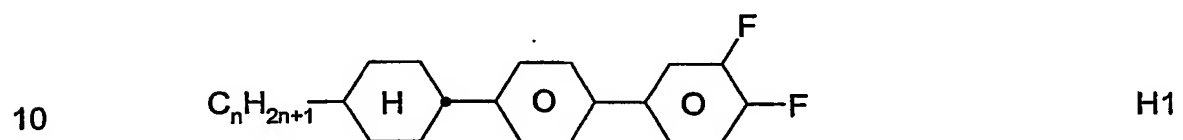
25 worin R^0 die oben angegebenen Bedeutungen hat. In den Verbindungen der Formeln IIa-IIg bedeutet R^0 vorzugsweise H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder n-Pentyl, ferner n-Hexyl oder n-Heptyl.

30 - Das Gewichtsverhältnis (I + IA) : (II + III + IV + V + VI) ist vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1.

- Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln IA und I bis XIII.

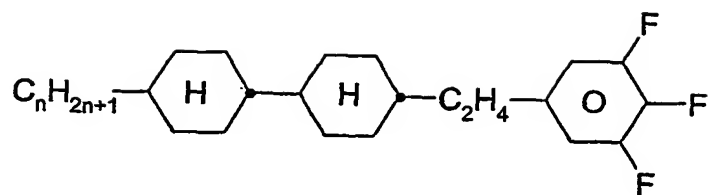
- 35 -

- Der Anteil der Verbindungen der Formel IVb und/oder IVc, worin X^o Fluor und R^o C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉ oder n-C₅H₁₁ bedeutet, beträgt im Gesamtgemisch 2 bis 20 Gew.%, insbesondere 2 bis 15 Gew.%;
- Das Medium enthält vorzugsweise ein, zwei oder drei, ferner vier,
5 Homologe der Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe H1 bis H19
(n = 1-12):



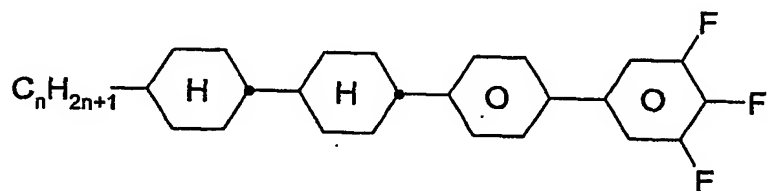
35

- 36 -



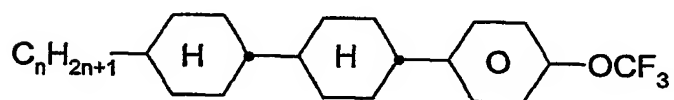
H6

5



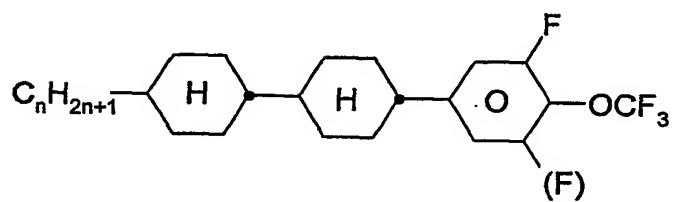
H7

10



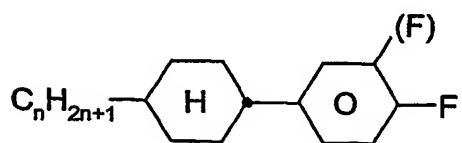
H8

15



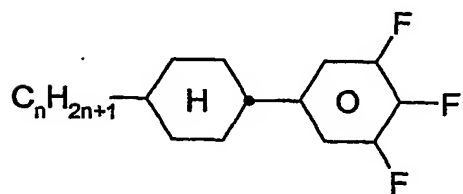
H9

20



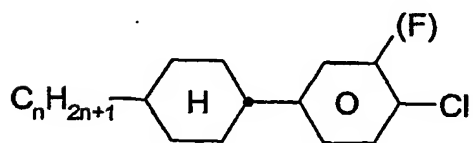
H10

25



H11

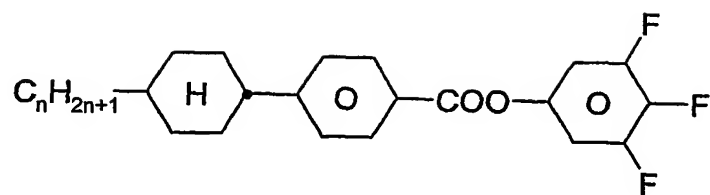
30



H12

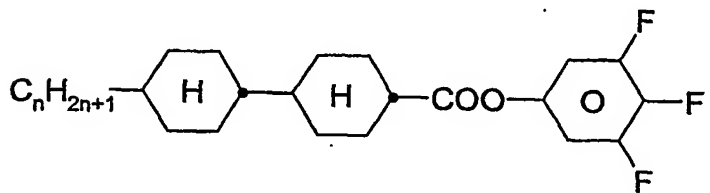
35

- 37 -



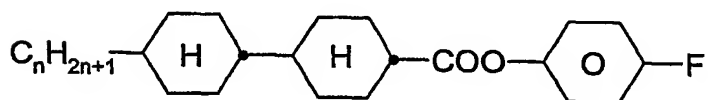
H13

5



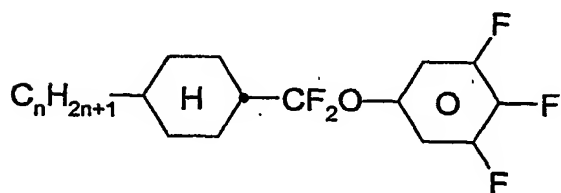
H14

10



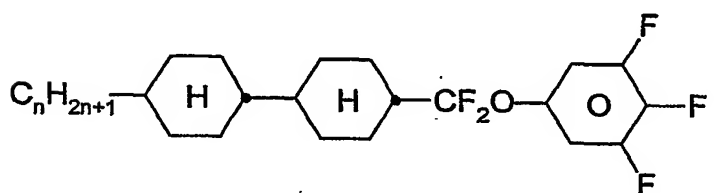
H15

15



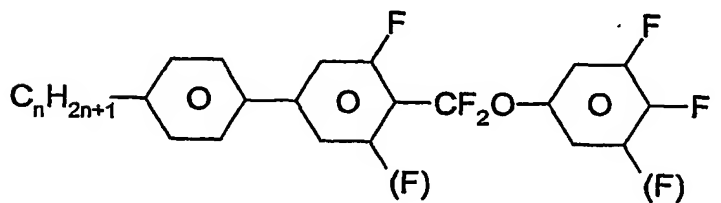
H16

20



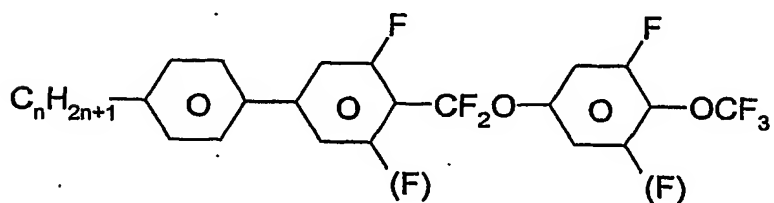
H17

25



H18

30



H19

35

- 38 -

- Das Medium enthält vorzugsweise die Verbindung IIb, worin R° Methyl bedeutet;
- Das Medium enthält low Δn -Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe bestehend aus den Formeln RI bis RVII,

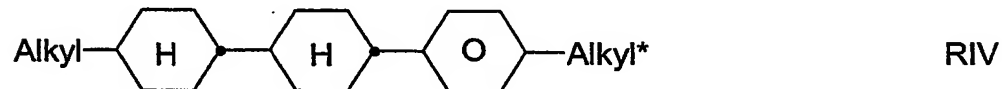
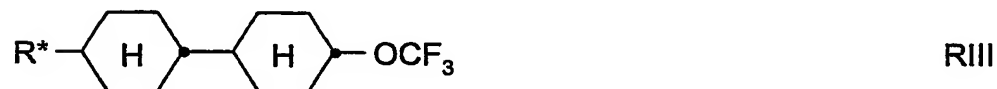
5



10



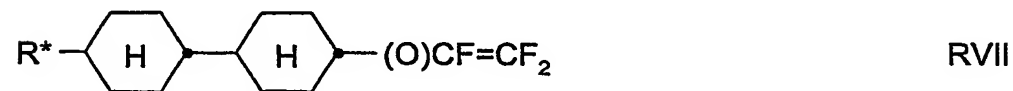
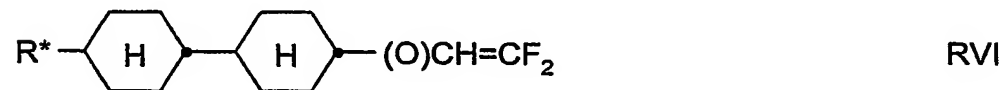
15



20



25



30

worin

R* n-Alkyl, Alkoxy, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyloxy mit jeweils bis zu 9 C-Atomen, und

35

- 39 -

Alkyl oder

Alkyl*

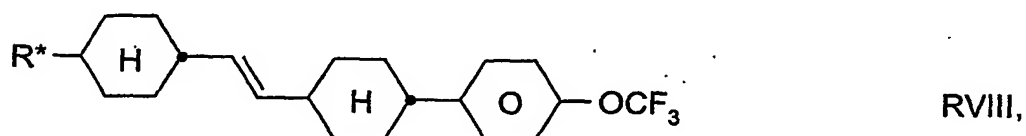
jeweils unabhängig voneinander ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1-9 C-Atomen,

bedeuten.

5

- Bevorzugte Mischungen für TN-Monitor-Anwendungen enthalten Verbindungen der Formel

10



worin

15

R^* die oben angegebenen Bedeutungen hat und vorzugsweise Alkenyl, insbesondere $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$

bedeutet.

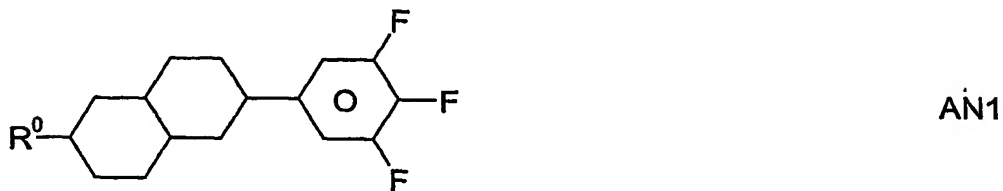
20

Der Benzolring kann zusätzlich mit ein oder zwei Fluoratomen substituiert sein.

25

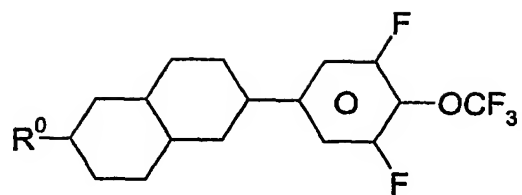
- Das Medium enthält zusätzlich ein, zwei oder mehr Verbindungen mit annelierten Ringen der Formeln AN1 bis AN11:

30



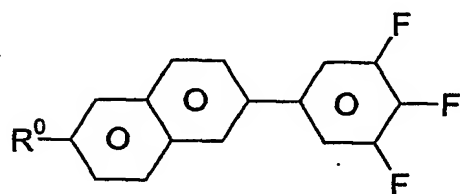
35

- 40 -



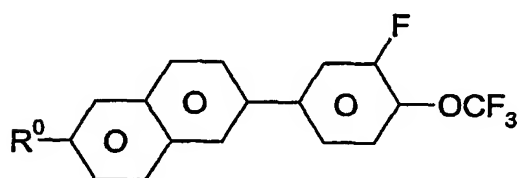
AN2

5



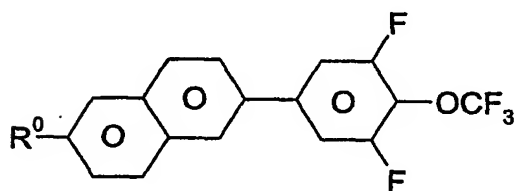
AN3

10



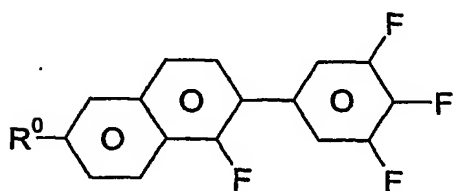
AN4

15



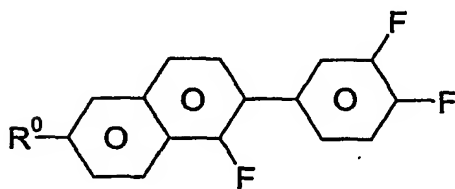
AN5

20



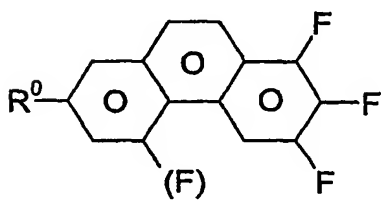
AN6

25



AN7

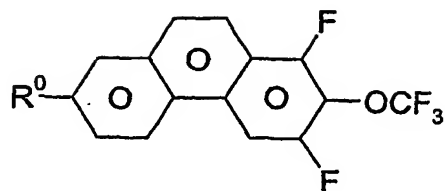
30



AN8

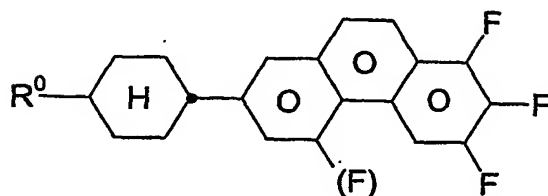
35

- 41 -



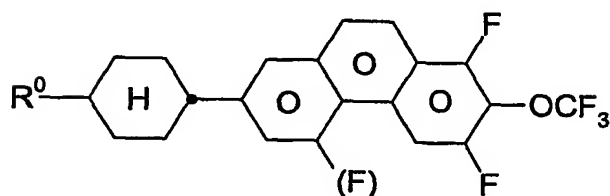
AN9

5



AN10

10



AN11

15

worin R^0 die oben angegebenen Bedeutungen hat;

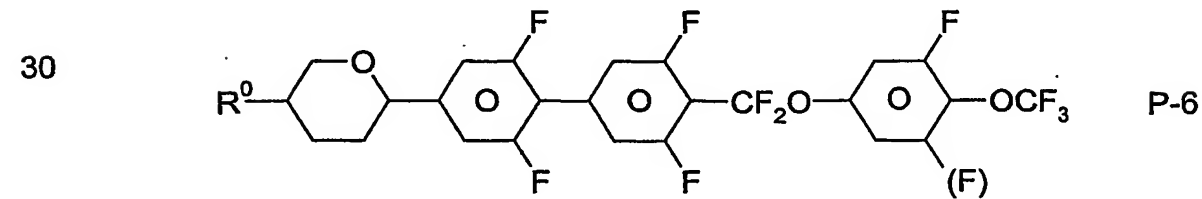
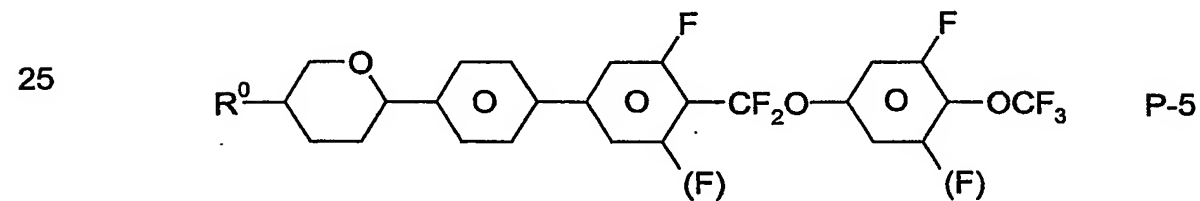
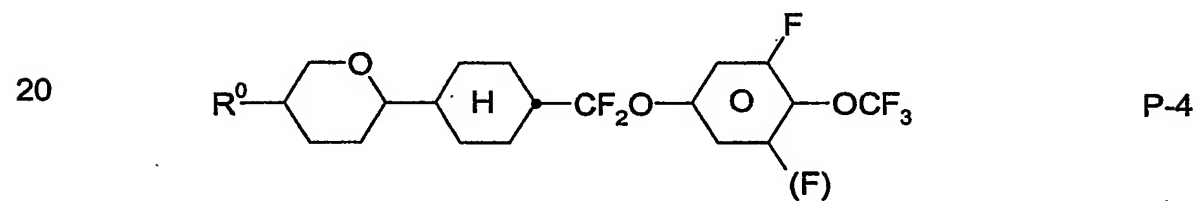
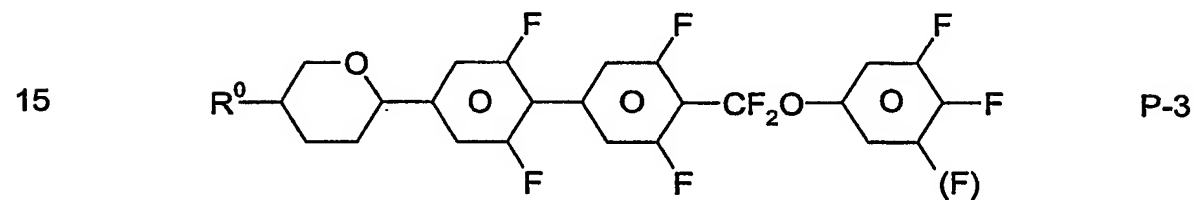
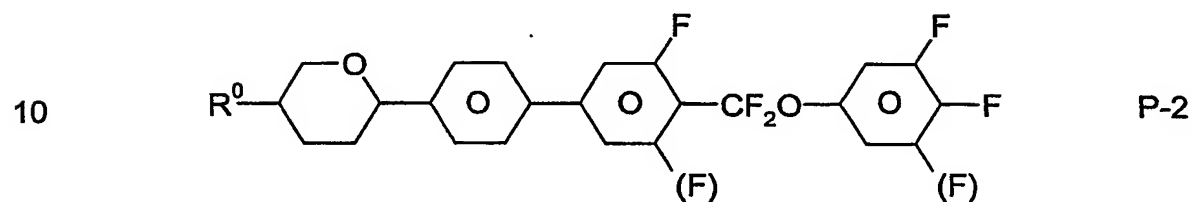
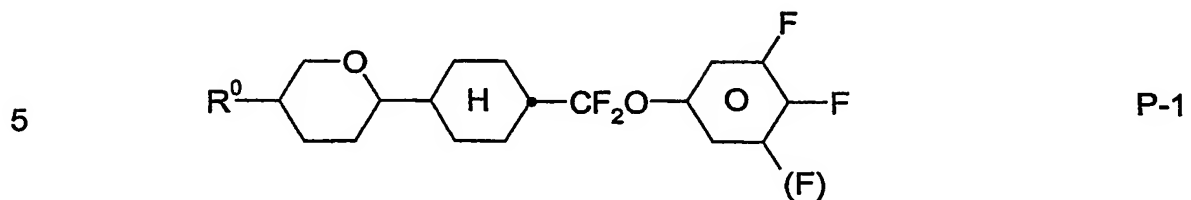
Der Ausdruck "Alkyl" bzw. "Alkyl*" umfasst geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 2-5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

Der Ausdruck "Alkenyl" umfasst geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Bevorzugte Alkenylgruppen sind C_2 - C_7 -1E-Alkenyl, C_4 - C_7 -3E-Alkenyl, C_5 - C_7 -4-Alkenyl, C_6 - C_7 -5-Alkenyl und C_7 -6-Alkenyl, insbesondere C_2 - C_7 -1E-Alkenyl, C_4 - C_7 -3E-Alkenyl und C_5 - C_7 -4-Alkenyl. Beispiele besonders bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

35

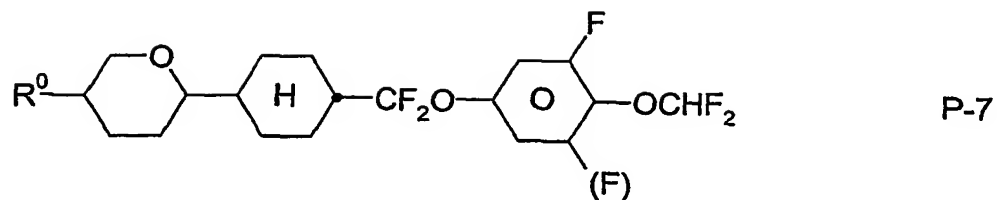
- 42 -

- Das Medium enthält zusätzlich ein oder mehrere Pyranverbindungen der Formeln P-1 bis P-11,

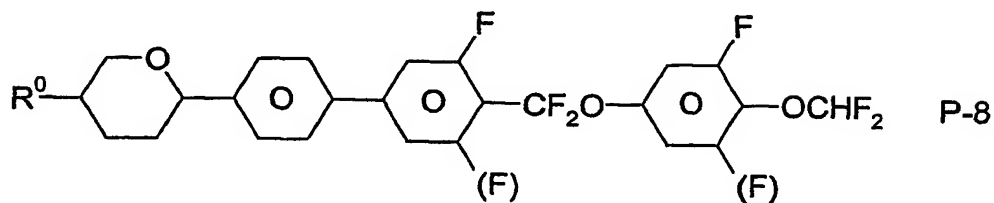


35

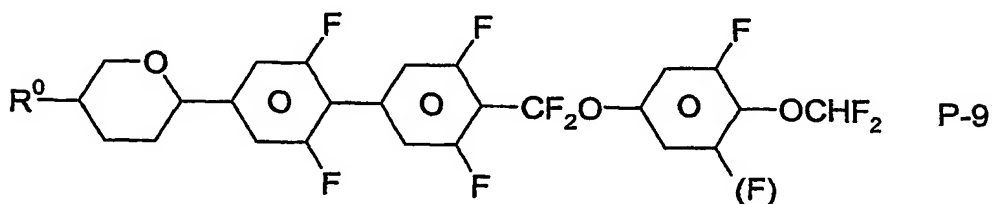
- 43 -



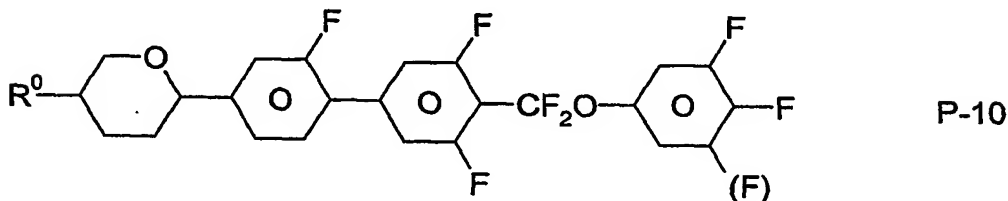
5



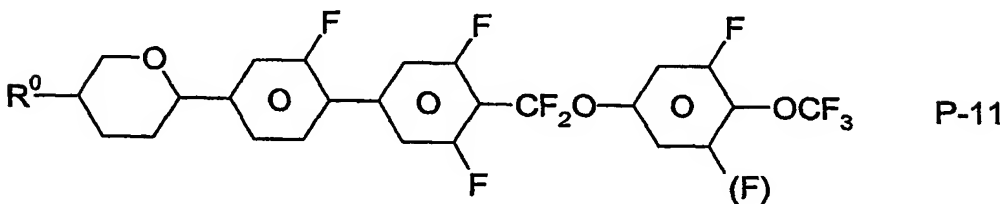
10



15



20

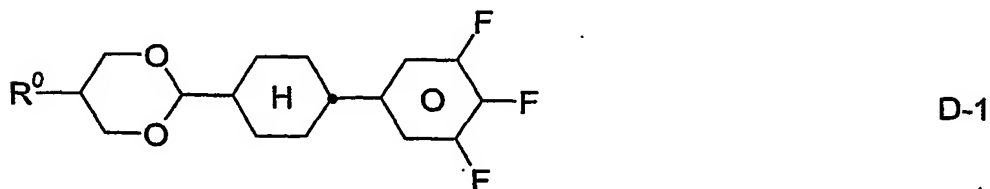


25

worin R^0 die oben angegebenen Bedeutungen besitzt.

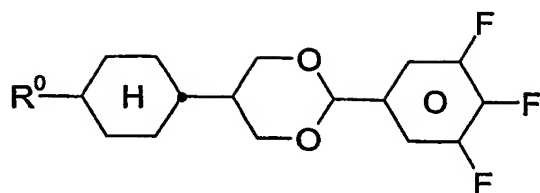
- Das Medium enthält vorzugseise ein oder mehrere Dioxanverbindungen der Formeln D-1 und/oder D-2,

30



35

- 44 -



D-2

5

worin

R^0 die oben angegebenen Bedeutungen hat.

10

Bevorzugte Mischungen enthalten 2-30 % an Dioxanen.

15

Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige Gruppen mit endständigem Fluor, d.h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors sind jedoch nicht ausgeschlossen.

20

Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige Reste der Formel $C_nH_{2n+1}-O-(CH_2)_m$, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist $n = 1$ und m 1 bis 6.

25

Es wurde gefunden, dass bereits ein relativ geringer Anteil an Verbindungen der Formeln I und IA im Gemisch mit üblichen Flüssigkristallmaterialien, insbesondere jedoch mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln II, III, IV, V und/oder VI zu einer beträchtlichen Erniedrigung der Schwellenspannung und zu hohen Werten für die VHR (100 °C) führt, wobei gleichzeitig breite nematische Phasen mit tiefen Übergangstemperaturen smektisch-nematisch beobachtet werden, wodurch die Lagerstabilität verbessert wird. Bevorzugt sind insbesondere Mischungen, die neben ein oder mehreren Verbindungen der Formeln I und IA ein oder mehrere Verbindungen der Formel IV enthalten, insbesondere Verbindungen der Formel IVa, worin X^0 F oder OCF_3 bedeutet. Die Verbindungen der Formeln IA, I bis VI sind farblos, stabil und untereinander und mit anderen Flüssigkristallmaterialien gut mischbar.

35

- 45 -

5 Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R^0 und X^0 können die Ansprechzeiten, die Schwellenspannung, die Steilheit der Transmissionskennlinien etc. in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten k_{33} (bend) und k_{11} (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k_{33}/k_{11} im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten.

10 Eine $-CH_2CH_2-$ Gruppe führt im allgemeinen zu höheren Werten von k_{33}/k_{11} im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von k_{33}/k_{11} ermöglichen z.B. flachere Transmissionskennlinien in TN-Zellen mit 90° Verdrillung (zur Erzielung von Grautönen) und steilere Transmissionskennlinien in STN-, SBE- und OMI-Zellen (höhere Multiplexierbarkeit) und umgekehrt.

20 Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln I, IA und II + III + IV + V + VI hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Formeln I, IA, II, III, IV, V und/oder VI und der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab.

25 Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

30 Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln IA und I bis XIII in den erfindungsgemäßen Gemischen ist nicht kritisch. Die Gemische können daher eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten zwecks Optimierung verschiedener Eigenschaften. Der beobachtete Effekt auf die Ansprechzeiten und die Schwellenspannung ist jedoch in der Regel umso größer je höher die Gesamtkonzentration an Verbindungen der Formeln IA und I bis XIII sind.

35

- 46 -

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formel II bis VI (vorzugsweise II, III und/oder IV, insbesondere IVa), worin X^0 F, OCF_3 , $OCHF_2$, F, $OCH=CF_2$, $OCF=CF_2$ oder OCF_2-CF_2H bedeutet. Eine günstige synergistische Wirkung mit den Verbindungen der Formeln I und IA führt zu besonders vorteilhaften Eigenschaften. Insbesondere Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I, IA und der Formel IVa zeichnen sich durch ihre niedrige Schwellenspannung aus.
- 10 Die einzelnen Verbindungen der Formeln IA und I bis XVIII und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.
- 15 Der Aufbau der erfindungsgemäßen MFK-Anzeige aus Polarisatoren, Elektrodengrundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung entspricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefasst und umfasst auch alle Abwandlungen und Modifikationen der MFK-Anzeige, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente auf Basis poly-Si TFT oder MIM.
- 20 Ein wesentlicher Unterschied der erfindungsgemäßen Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrehten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.
- 25 Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.
- 30
- 35

- 47 -

Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze, wie z. B. Stabilisatoren, UV-Filter, Antioxidantien, enthalten. Beispielsweise können 0-15 % pleochroitische Farbstoffe oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden.

- 5 C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_c eine smektisch C, N eine nematische und I die isotrope Phase.

- 10 V₁₀ bezeichnet die Spannung für 10 % Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} bezeichnet die Einschaltzeit und t_{off} die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2,0fachen Wert von V₁₀. Δn bezeichnet die optische Anisotropie. Δε bezeichnet die dielektrische Anisotropie (Δε = ε_{||} - ε_⊥, wobei ε_{||} die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und ε_⊥ die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet). Die elektro-optischen Daten werden in einer
- 15 TN-Zelle im 1. Minimum (d.h. bei einem d · Δn-Wert von 0,5 μm) bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die optischen Daten werden bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

- 20 In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen; n und m sind ganze Zahlen und
- 25 bedeuten vorzugsweise 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt von Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^{1*}, R^{2*}, L^{1*}, L^{2*} und L^{3*}:

30

35

- 48 -

	Code für R ^{1*} , R ^{2*} , L ^{1*} , L ^{2*} , L ^{3*}	R ^{1*}	R ^{2*}	L ^{1*}	L ^{2*}	L ^{3*}
5	nm	C _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H	H
	nOm	OC _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H	H
	nO.m	C _n H _{2n+1}	OC _m H _{2m+1}	H	H	H
	n	C _n H _{2n+1}	CN	H	H	H
	nN.F	C _n H _{2n+1}	CN	H	H	F
10	nN.F.F	C _n H _{2n+1}	CN	H	F	F
	nF	C _n H _{2n+1}	F	H	H	H
	nOF	OC _n H _{2n+1}	F	H	H	H
	nF.F	C _n H _{2n+1}	F	H	H	F
	nmF	C _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	F	H	H
15	nOCF ₃	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	H	H	H
	nOCF ₃ .F	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	F	H	H
	n-Vm	C _n H _{2n+1}	-CH=CH-C _m H _{2m+1}	H	H	H
	nV-Vm	C _n H _{2n+1} -CH=CH-	-CH=CH-C _m H _{2m+1}	H	H	H
20						

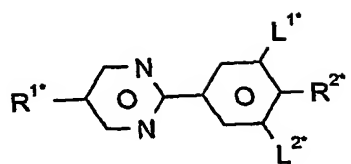
Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

25

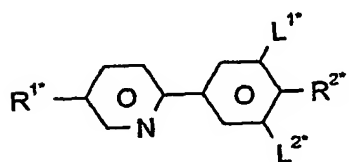
30

35

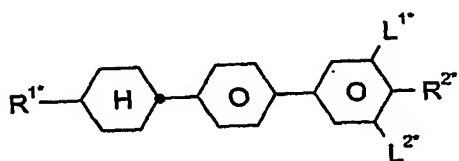
Tabelle A:



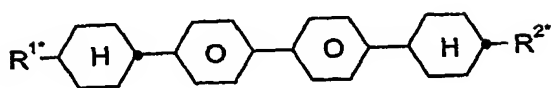
PYP



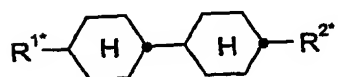
PYRP



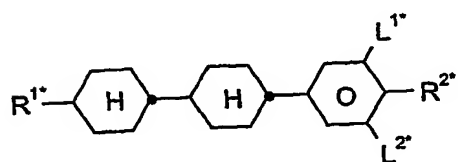
BCH



CBC

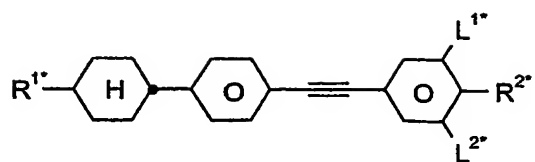


CCH

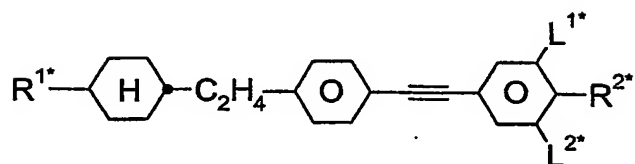


CCP

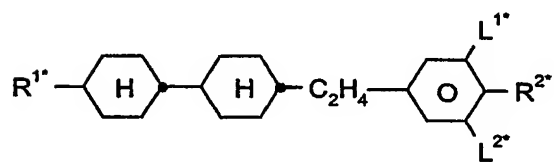
- 50 -

**CPTP**

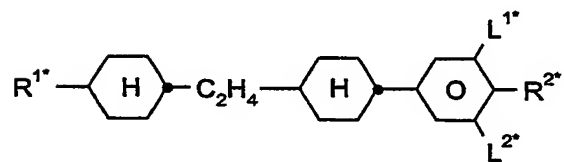
5



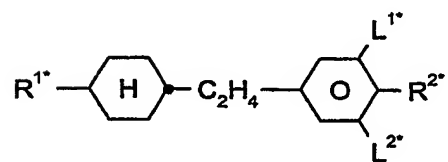
10

CEPTP

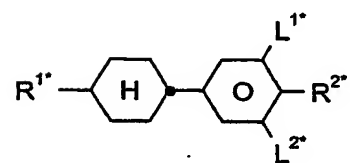
15

ECCP

20

CECP

25

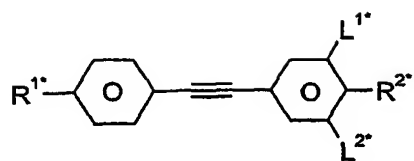
EPCH

30

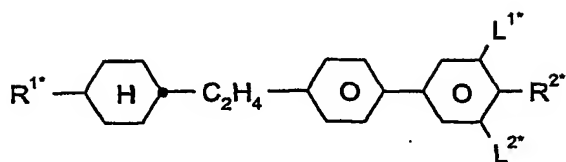
PCH

35

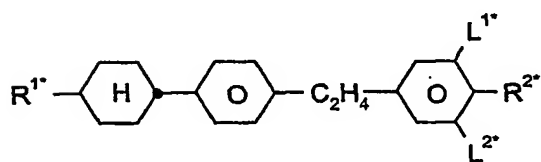
- 51 -

**PTP**

5



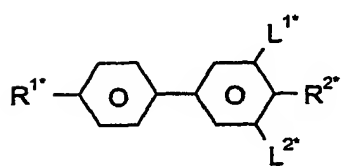
10

BECH

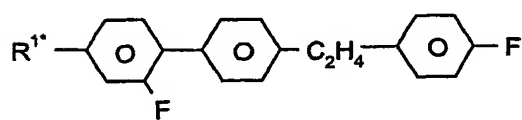
15

EBCH

20

CPC

25

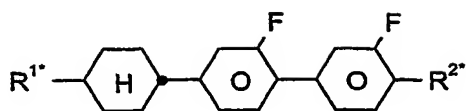
B

30

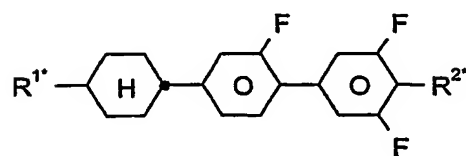
FET-n-F

35

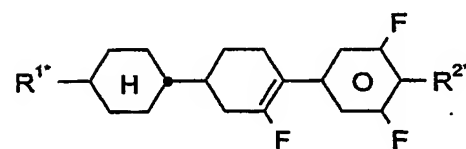
- 52 -

**CGG**

5

**CGU**

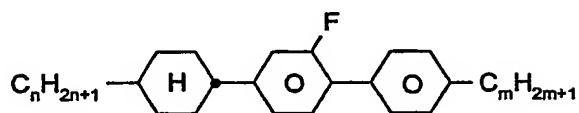
10

**CFU**

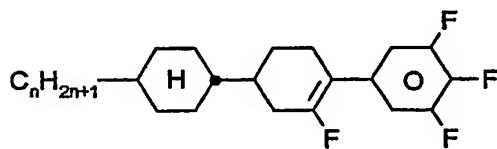
15

Tabelle B:

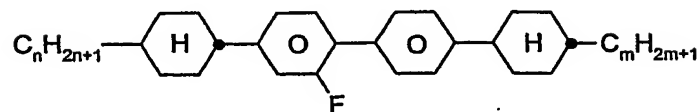
20

**BCH-n.Fm**

25

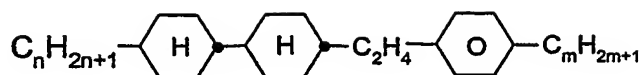
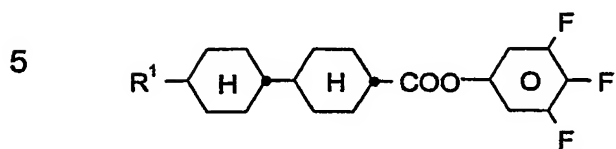
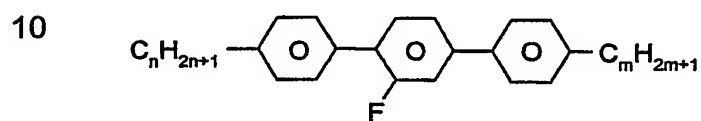
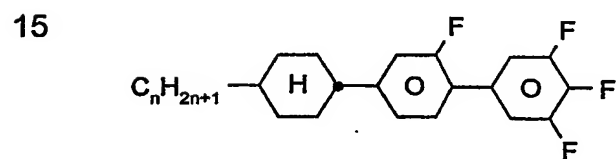
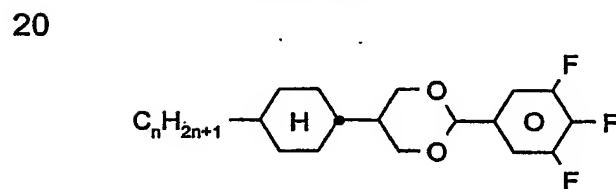
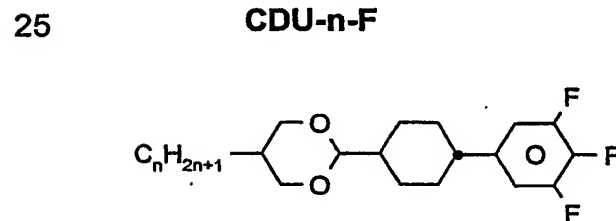
**CFU-n-F**

30

**CBC-nmF**

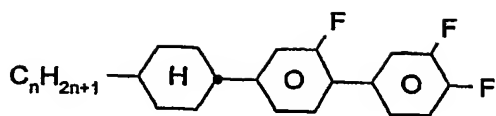
35

- 53 -

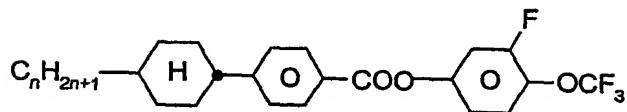
**ECCP-nm****CCZU-n-F****T-nFm****CGU-n-F****CDU-n-F****DCU-n-F**

35

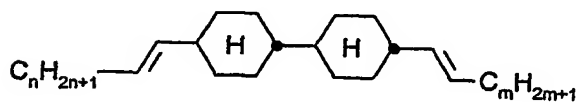
- 54 -

**CGG-n-F**

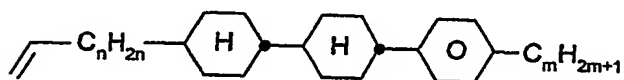
5

**CPZG-n-OT**

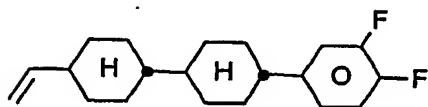
10

**CC-nV-Vm**

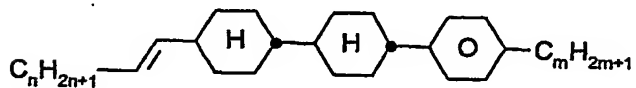
15

**CCP-Vn-m**

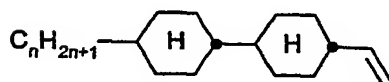
20

**CCG-V-F**

25

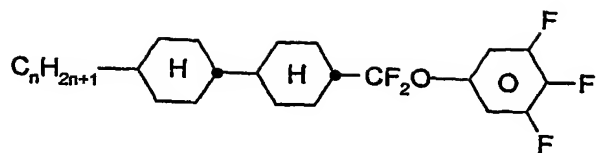
**CCP-nV-m**

30

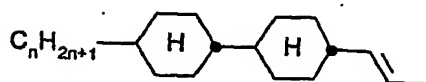
**CC-n-V**

35

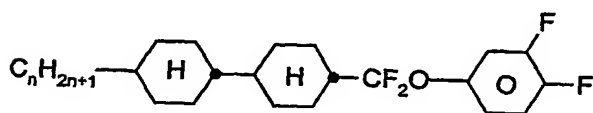
- 55 -

**CCQU-n-F**

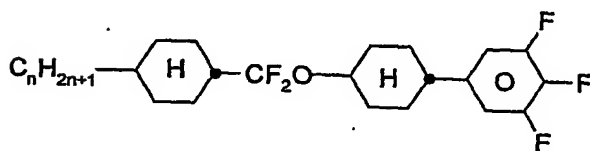
5

**CC-n-V1**

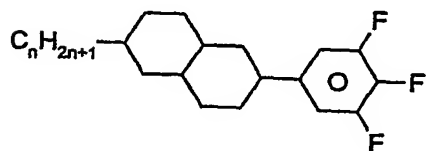
10

**CCQG-n-F**

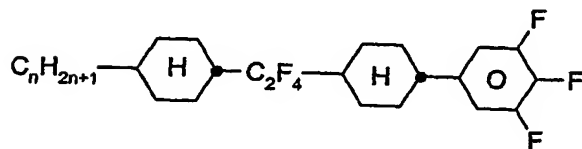
15

**CQCU-n-F**

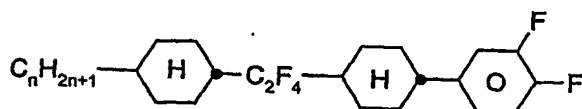
20

**Dec-U-n-F**

25

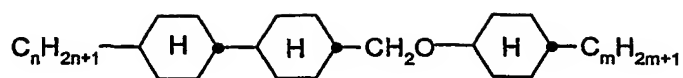
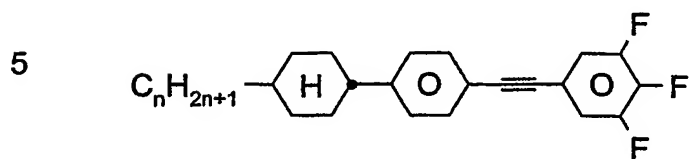
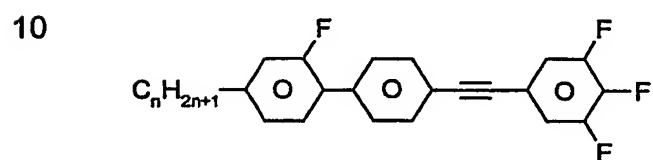
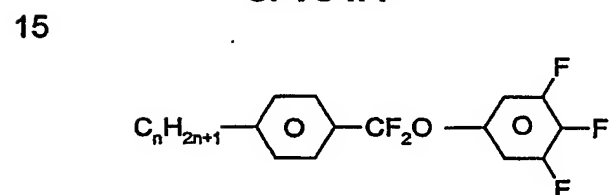
**CWCU-n-F**

30

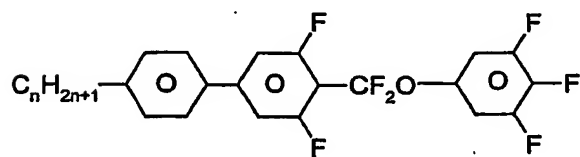
**CWCG-n-F**

35

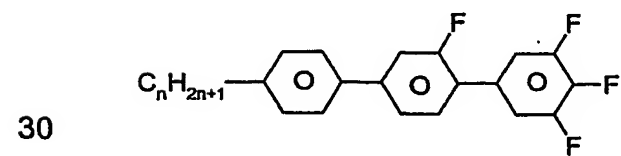
- 56 -

**CCOC-n-m****CPTU-n-F****GPTU-n-F**

20

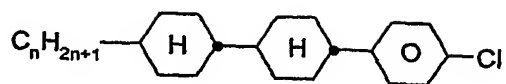
PQU-n-F

25

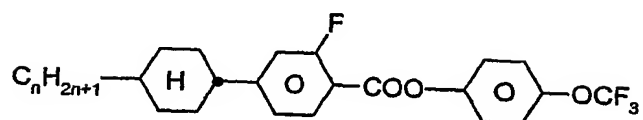
PUQU-n-F**PGU-n-F**

35

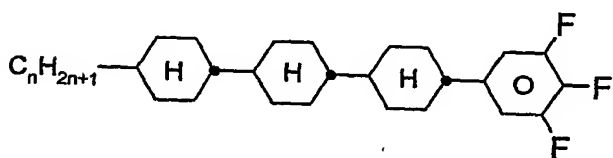
- 57 -

**CCP-nCl**

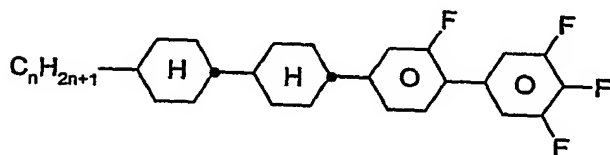
5

**CGZP-n-OT**

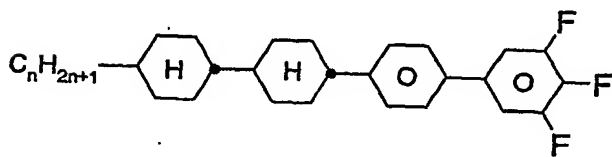
10

**CCCU-n-F**

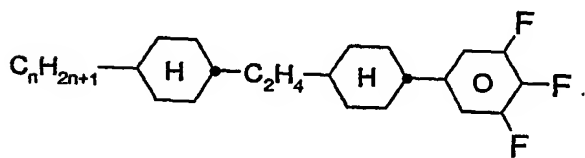
15

**CCGU-n-F**

20

**CCPU-n-F**

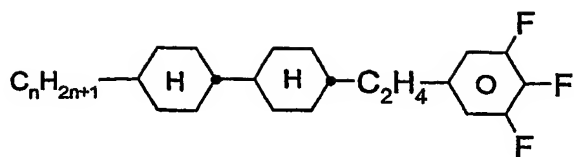
25

**CECU-n-F**

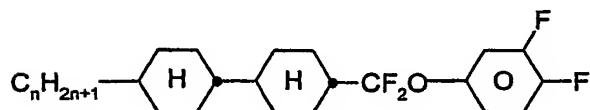
30

35

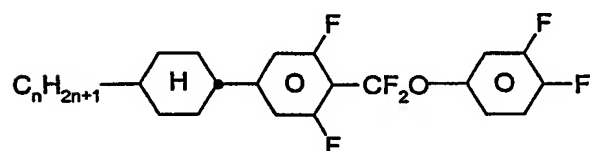
- 58 -

**CCEU-n-F**

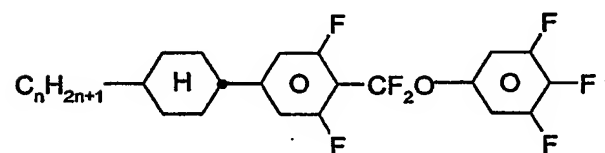
5

**CCQG-n-F**

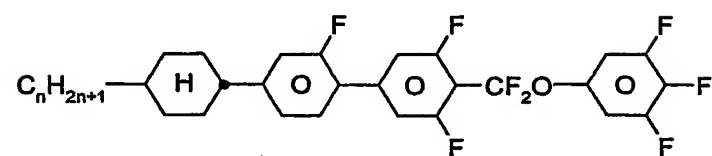
10



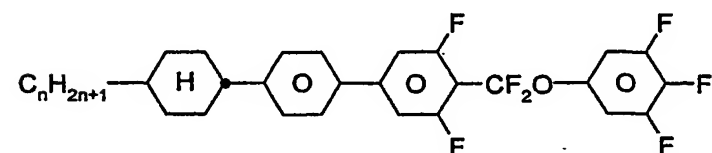
15

CUQG-n-F

20

CUQU-n-F

25

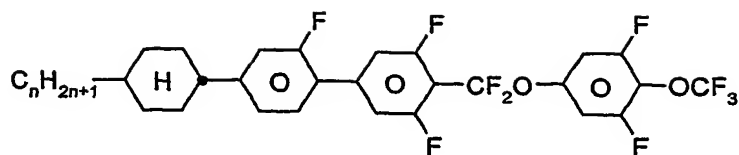
CGUQU-n-F

30

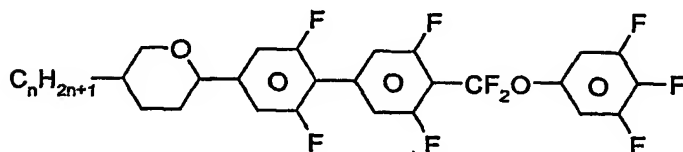
CPUQU-n-F

35

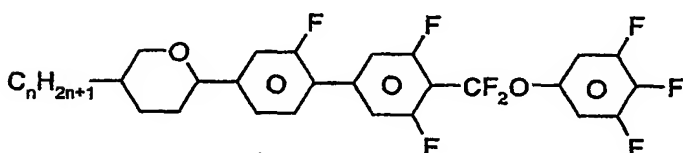
- 59 -

**CGUQU-n-OT**

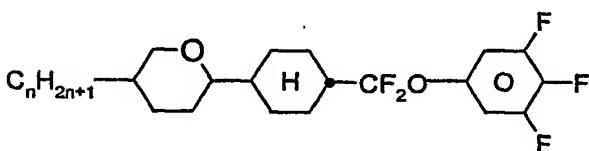
5

**AUUQU-n-F**

10

**AGUQU-n-F**

15

**ACQU-n-F**

20

Besonders bevorzugt sind flüssigkristalline Mischungen, die neben den Verbindungen der Formeln I und IA mindestens ein, zwei, drei oder vier Verbindungen aus der Tabelle B enthalten.

25

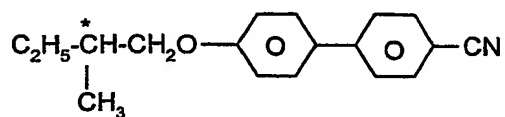
30

35

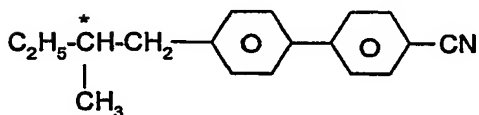
Tabelle C:

In der Tabelle C werden mögliche Dotierstoffe angegeben, die in der Regel den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden.

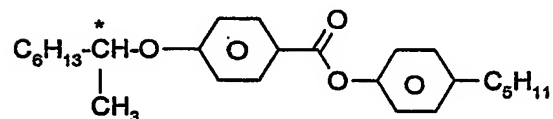
5

**C 15**

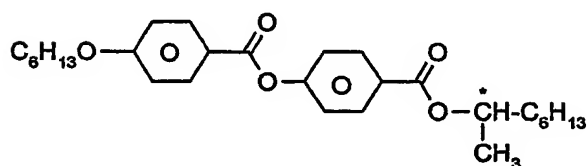
10

**CB 15**

15

**CM 21**

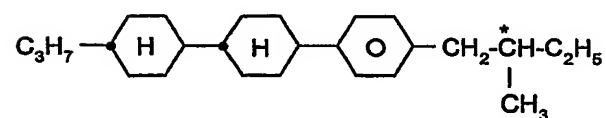
20



25

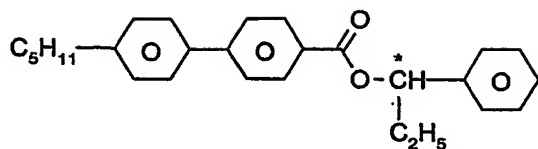
R/S-811

30

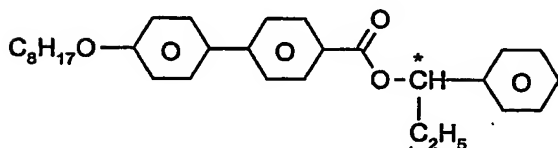
**CM 44**

35

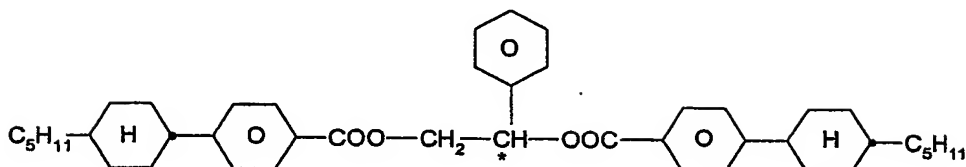
- 61 -

**CM 45**

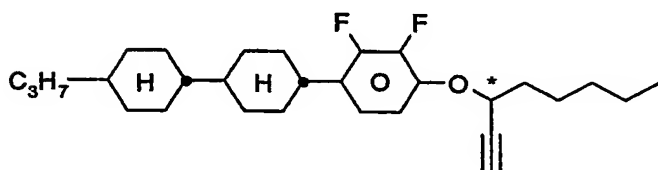
5

**CM 47**

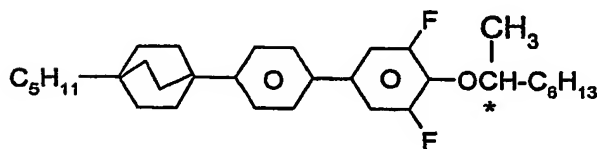
10



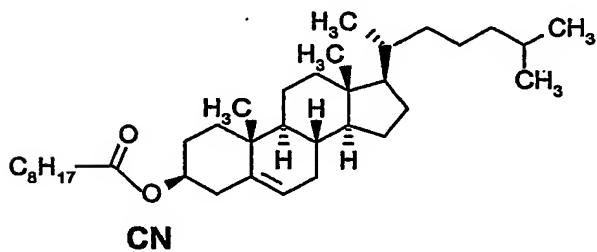
15

R/S-1011

20

R/S-3011

25

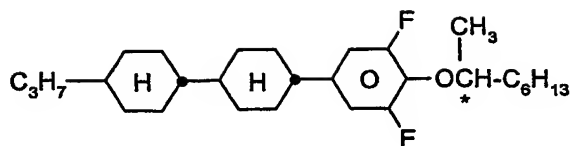
R/S-4011

30

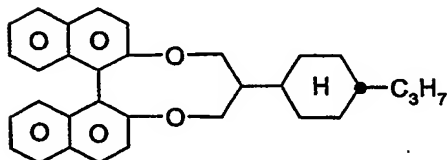
CN

35

- 62 -

**R/S-2011**

5

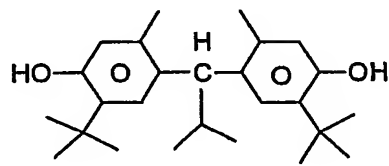
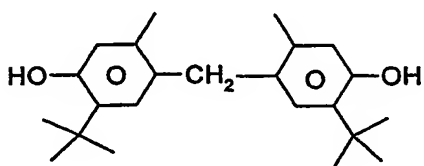
**R/S-5011**

10

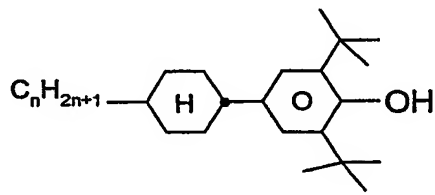
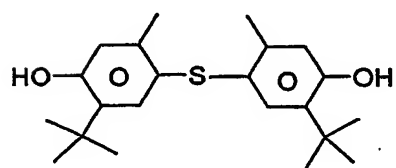
Tabelle D

Stabilisatoren, die beispielsweise den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden können, werden nachfolgend genannt.

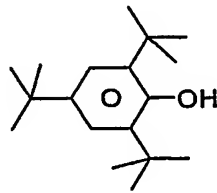
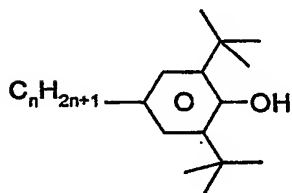
15



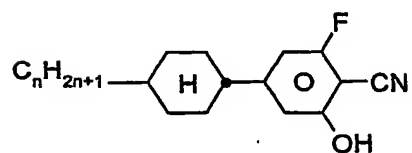
20



25



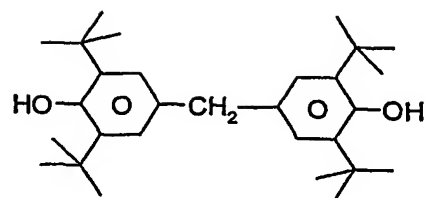
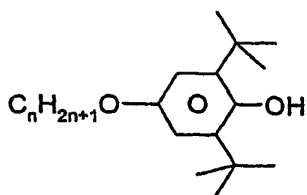
30



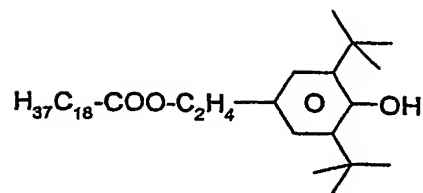
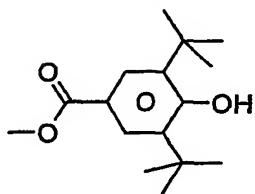
35

- 63 -

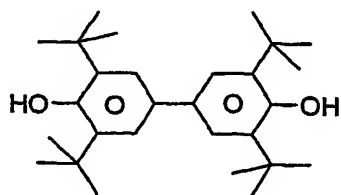
5



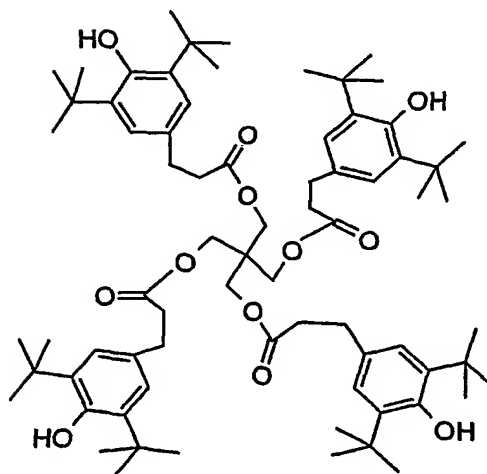
10



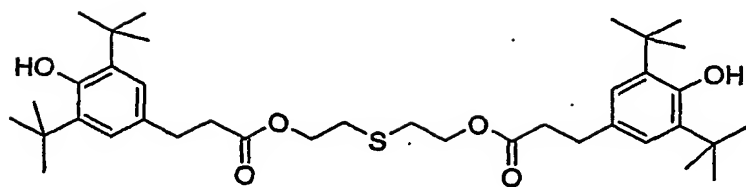
15



20



25

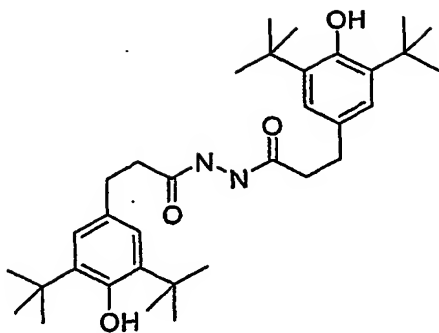


30

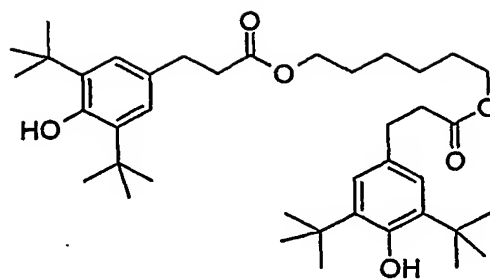
35

- 64 -

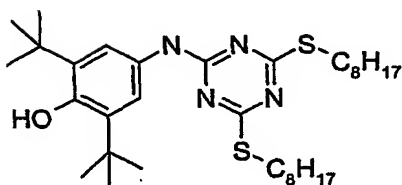
5



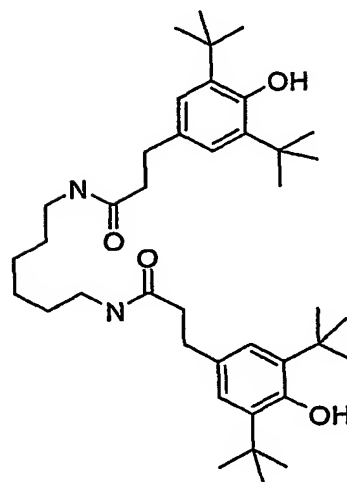
10



15

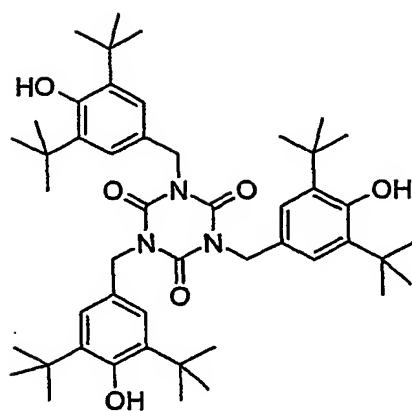


20

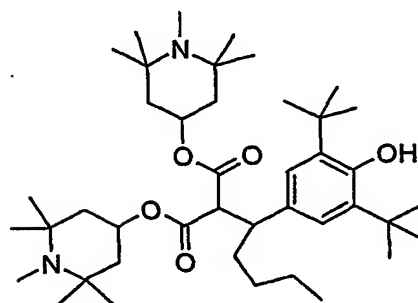


25

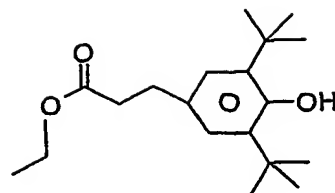
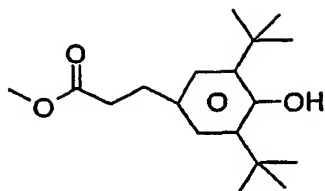
30



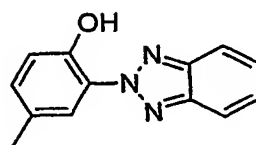
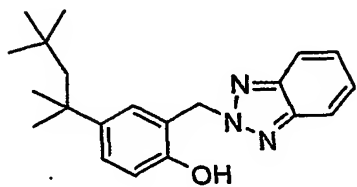
35



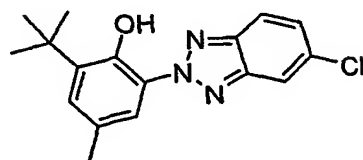
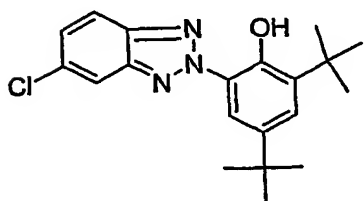
- 65 -



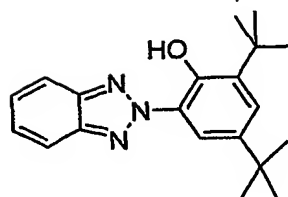
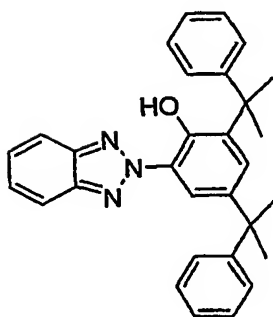
5



10

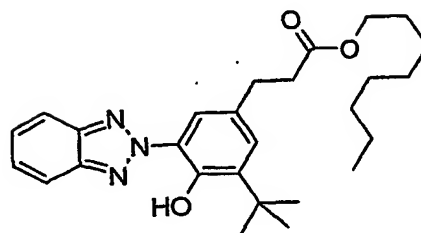
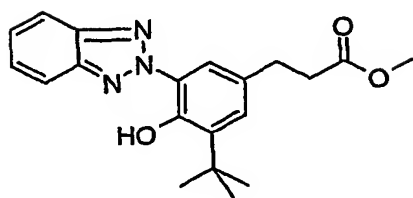


15



20

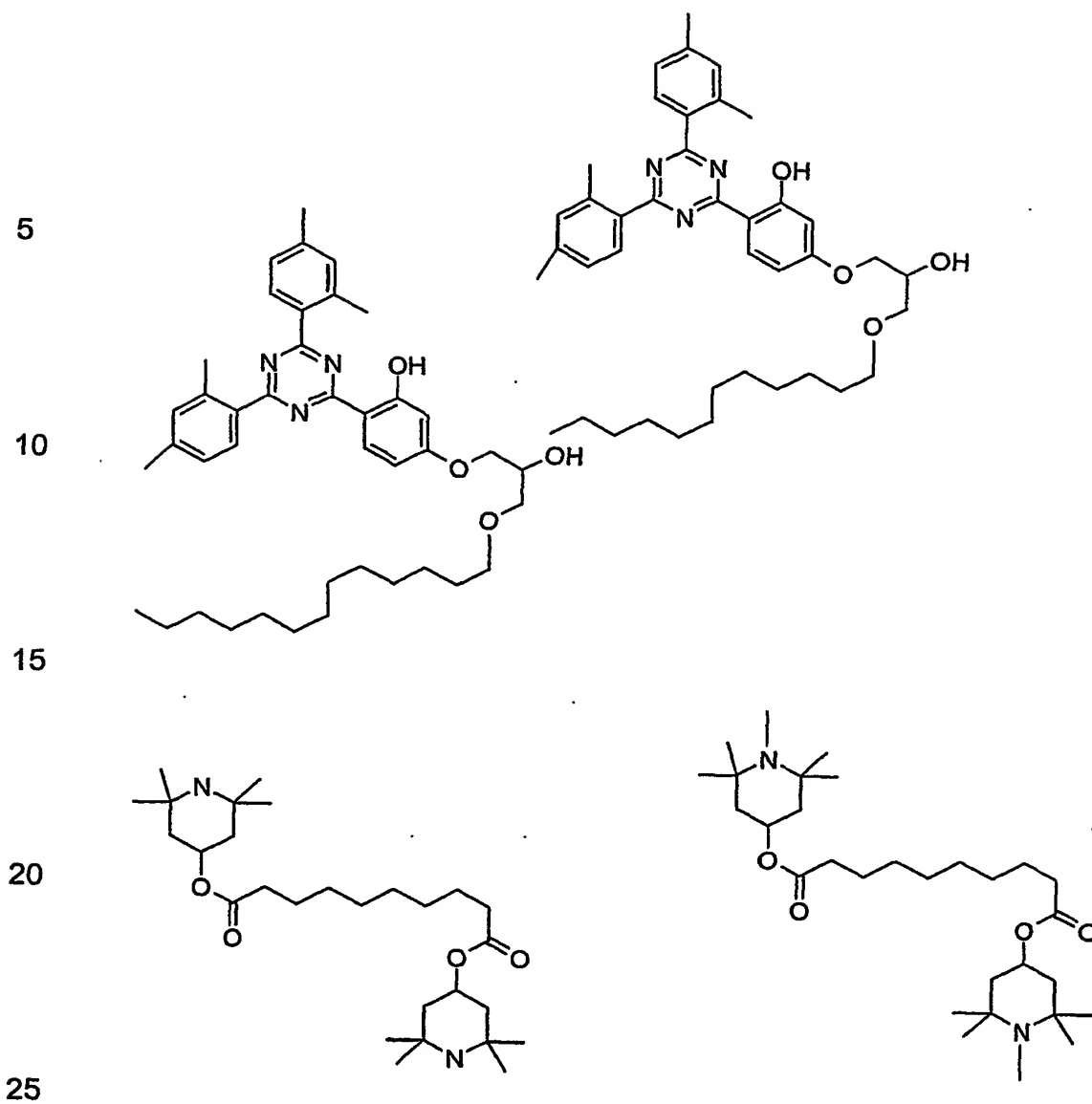
25



30

35

- 66 -



Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. Δn bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20 °C), $\Delta \epsilon$ die dielektrische Anisotropie (1kHz, 20 °C). Die Fließviskosität η_{20} (mm²/sec) wird bei 20 °C

- 67 -

bestimmt. Die Rotationsviskosität γ_1 (mPa·s) wird ebenfalls bei 20 °C bestimmt.

Beispiel M1

5	PUQU-2-F	3,00 %	Klärpunkt [°C]:	70,1
	PCH-7F	5,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0832
	CCP-2F.F.F	12,00 %	$\Delta \epsilon$ [1kHz, 20 °C]:	8,7
	CCP-1F.F.F	7,50 %	ν [mm ² s ⁻¹ , 20 °C]:	17,3
	CCP-30CF ₃	8,00 %		
10	CCP-4F.F.F	10,00 %		
	CGUQU-2-F	10,50 %		
	CCH-34	5,00 %		
	CPUQU-3-F	10,00 %		
	CC-5-V	15,00 %		
15	CC-3-V1	8,00 %		
	CCP-20CF ₃	5,00 %		
	CCG-V-F	1,00 %		

Beispiel M2

20	CC-3-V	15,00 %	Klärpunkt [°C]:	80,0
	CCZU-2-F	4,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0899
	CCZU-3-F	14,00 %	$\Delta \epsilon$ [1kHz, 20 °C]:	10,9
	CGZP-2-OT	10,00 %	ν [mm ² s ⁻¹ , 20 °C]:	19,1
25	CDU-2-F	7,00 %		
	CDU-3-F	8,00 %		
	CDU-5-F	7,00 %		
	PGU-2-F	1,00 %		
	CCH-35	4,00 %		
30	CGU-2-F	2,50 %		
	CC-3-V1	7,50 %		
	CPUQU-3-F	10,00 %		
	CPUQU-2-F	10,00 %		

35

- 68 -

Beispiel M3

5	CC-3-V	16,00 %	Klärpunkt [°C]:	82,0
	CC-3-V1	9,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0895
	CCH-35	4,00 %	$\Delta \varepsilon$ [1kHz, 20 °C]:	11,0
	CC-5-V	2,50 %	ν [mm ² s ⁻¹ , 20 °C].	18,3
	CCZU-2-F	4,00 %		
10	CCZU-3-F	10,00 %		
	CGZP-2-OT	10,00 %		
	CGZP-3-OT	8,00 %		
	CDU-2-F	7,00 %		
	CDU-3-F	8,00 %		
15	CDU-5-F	1,50 %		
	CGUQU-2-F	10,00 %		
	CGUQU-3-F	10,00 %		

Vergleichsbeispiel (S. 24 der EP 1 046 694)

20	PUQU-2-F	9,00 %	Klärpunkt [°C]:	72,1
	PUQU-3-F	9,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0841
	PCH-7F.F.F	6,00 %	$\Delta \varepsilon$ [1kHz, 20 °C]:	8,2
	CECU-3-F	9,00 %	ν [mm ² s ⁻¹ , 20 °C].	21,6
	CECU-4-F	9,00 %		
25	CECU-5-F	9,00 %		
	CCP-3F.F.F	7,00 %		
	CCP-4F.F.F	5,00 %		
	CCEU-3-F	4,00 %		
	CCPU-3-F	3,00 %		
30	PCH-302	3,00 %		
	CCH-34	10,00 %		
	CCH-35	5,00 %		
	CCP-31	2,00 %		
	CCP-4CI	4,00 %		
35	CCCU-2-F	2,00 %		
	CCCU-3-F	2,00 %		
	CCCU-4-F	2,00 %		

- 69 -

Beispiel M4

5	CCP-20CF ₃	3,00 %	S → N [°C]:	< -40,0
	CCP-30CF ₃	7,00 %	Klärpunkt [°C]:	+83,5
	CCP-40CF ₃	3,00 %	Δn [589,3 nm, 20 °C]:	0,0805
	CCZU-2-F	4,00 %	γ_1 [mPa·s, 20 °C]:	89
	CCZU-3-F	13,00 %	d · Δn [20 °C, μm]:	0,50
10	CGZP-2-OT	8,00 %	Twist [°C]:	90
	CDU-2-F	9,00 %	V ₁₀ [V]:	1,30
	CDU-3-F	6,00 %		
	CC-3-V1	12,00 %		
	CC-3-V	18,00 %		
15	CCH-35	4,00 %		
	CGUQU-2-F	10,00 %		
	CGUQU-3-F	3,00 %		

Beispiel M5

20	CCP-20CF ₃	7,00 %	S → N [°C]:	< -40,0
	CCP-30CF ₃	4,00 %	Klärpunkt [°C]:	+80,5
	CCP-2F.F.F	3,00 %	Δn [589,3 nm, 20 °C]:	0,0800
	CCZU-2-F	4,00 %	γ_1 [mPa·s, 20 °C]:	90
	CCZU-3-F	13,00 %	d · Δn [20 °C, μm]:	0,50
25	CGZP-2-OT	6,00 %	Twist [°C]:	90
	CDU-2-F	7,00 %	V ₁₀ [V]:	1,28
	CDU-3-F	7,00 %		
	CC-3-V1	11,00 %		
	CC-3-V	18,00 %		
30	CCH-35	5,00 %		
	CGUQU-2-F	10,00 %		
	CGUQU-3-F	5,00 %		

- 70 -

Beispiel M6

5	CC-5-V	8,00 %	S → N [°C]:	< -30,0
	CC-3-V1	11,00 %	Klärpunkt [°C]:	+85,0
	CCH-35	5,00 %	Δn [589,3 nm, 20 °C]:	0,0960
	CCP-1F.F.F	10,00 %	γ_1 [mPa·s, 20 °C]:	128
	CCP-2F.F.F	9,00 %	$d \cdot \Delta n$ [20 °C, μm]:	0,50
	CCP-3F.F.F	2,00 %	Twist [°C]:	90
10	CCP-30CF ₃ .F	5,00 %	V_{10} [V]:	1,28
	CCP-20CF ₃	2,00 %		
	CCP-30CF ₃	8,00 %		
	CCP-40CF ₃	6,00 %		
15	CGU-3-F	5,00 %		
	PGU-2-F	6,00 %		
	CCP-V-1	3,00 %		
	CGUQU-2-OT	10,00 %		
	CGUQU-3-OT	10,00 %		

Beispiel M7

20	CCP-20CF ₃	3,00 %	S → N [°C]:	< -40,0
	CCP-30CF ₃	7,00 %	Klärpunkt [°C]:	77,5
	CCP-40CF ₃	3,00 %	Δn [589,3 nm, 20 °C]:	0,0813
	CCZU-2-F	4,00 %	γ_1 [mPa·s, 20 °C]:	86
25	CCZU-3-F	13,00 %	$d \cdot \Delta n$ [20 °C, μm]:	0,50
	AUUQU-2-F	8,00 %	Twist [°C]:	90
	CDU-2-F	9,00 %	V_{10} [V]:	1,39
	CDU-3-F	6,00 %		
30	CC-3-V1	12,00 %		
	CC-3-V	18,00 %		
	CCH-35	4,00 %		
	CGUQU-2-F	8,00 %		
	AGUQU-2-F	5,00 %		

35

- 71 -

Beispiel M8

	CC-5-V	8,00 %	S → N [°C]:	< -40,0
	CC-3-V1	11,00 %	Klärpunkt [°C]:	+85,5
	CCH-35	5,00 %	Δn [589,3 nm, 20 °C]:	0,0952
5	ACQU-1-F	10,00 %	γ_1 [mPa·s, 20 °C]:	126
	ACQU-2-F	9,00 %	$d \cdot \Delta n$ [20 °C, μm]:	0,50
	ACQU-3-F	2,00 %	Twist [°C]:	90
	CCP-30CF ₃ .F	5,00 %	V_{10} [V]:	1,21
	CCP-20CF ₃	2,00 %		
10	CCP-30CF ₃	8,00 %		
	CCP-40CF ₃	6,00 %		
	CGU-3-F	5,00 %		
	PGU-2-F	6,00 %		
	CCP-V-1	3,00 %		
15	CGUQU-2-OT	10,00 %		
	CGUQU-3-OT	10,00 %		

20

25

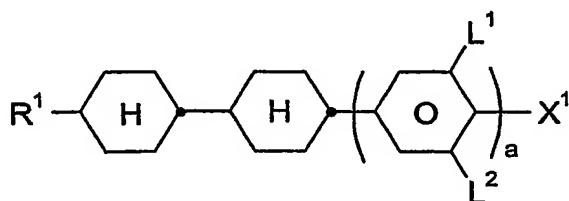
30

35

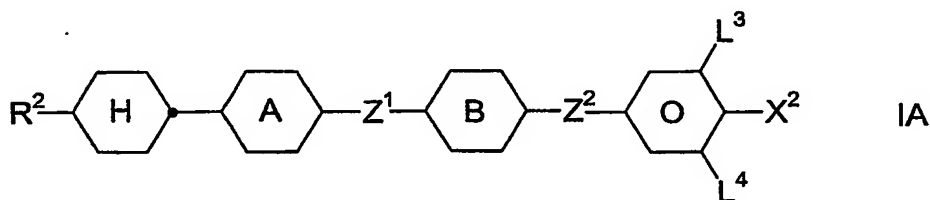
- 72 -

Patentansprüche

1. Flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I



und eine oder mehrere Verbindungen der Formel IA,




enthält,

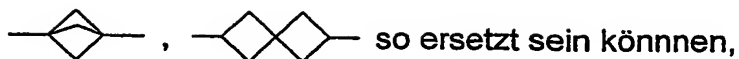
wobei der Anteil der Verbindungen der Formel I im Medium mindestens 18 Gew.% beträgt und

worin die einzelnen Reste folgende Bedeutungen besitzen:

R^1 einen Alkenylrest mit 2 bis 8 C-Atomen,

R^2 H, einen halogenierten, durch CN oder CF_3 substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CO-$, $-CH=CH-$, $-O-$, , ,

- 73 -



so ersetzt sein können,

dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

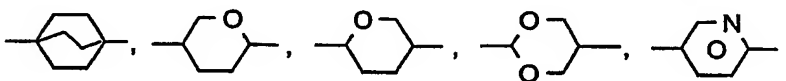
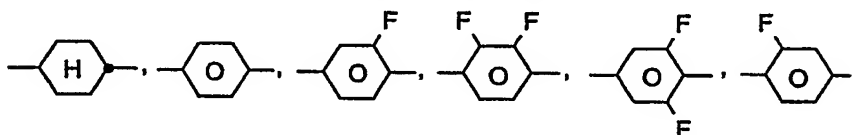
X^1 Alkylrest, Alkenylrest, Alkoxyrest oder Alkenyloxyrest mit jeweils bis zu 6 C-Atomen, im Fall $a = 1$ auch F, Cl, CN, SF_5 , SCN, NCS, OCN,

X^2 F, Cl, CN, SF_5 , SCN, NCS, OCN, halogener Alkylrest, halogener Alkenylrest, halogener Alkoxyrest oder halogener Alkenyloxyrest mit jeweils bis zu 6 C-Atomen,

Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-CF_2O-$, $-OCF_2-$ oder eine Einfachbindung, wobei $Z^1 \neq Z^2$ ist,

a 0 oder 1, und

und jeweils unabhängig voneinander

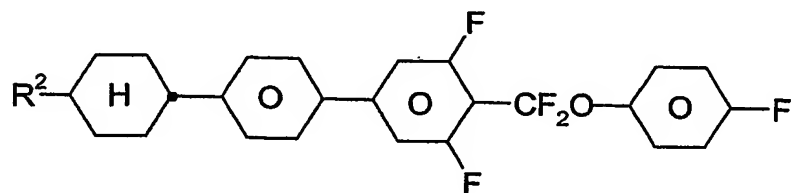


L^{1-4} jeweils unabhängig voneinander H oder F.

- 74 -

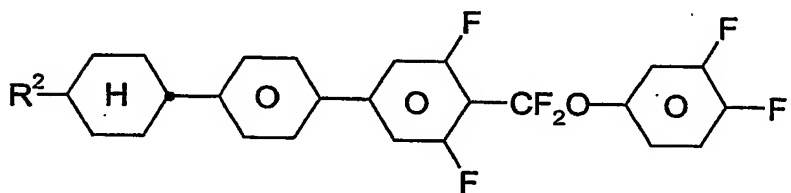
2. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ein, zwei oder mehr Verbindungen der Formeln IA-1- bis IA-30,

5



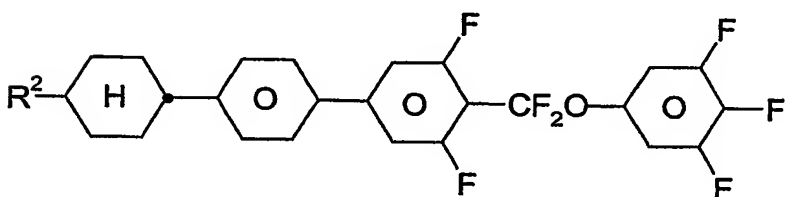
IA-1

10



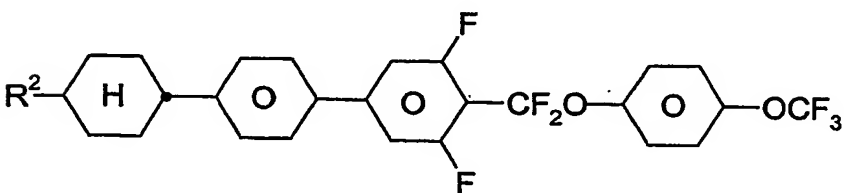
IA-2

15



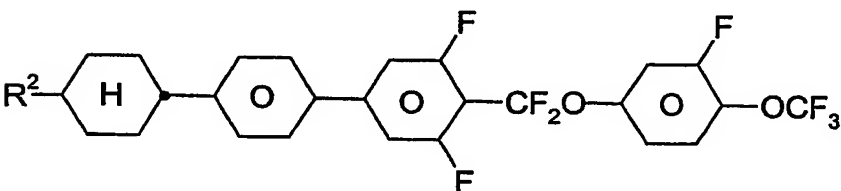
IA-3

20



IA-4

25

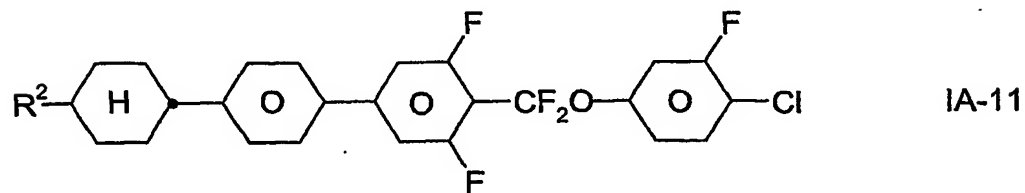
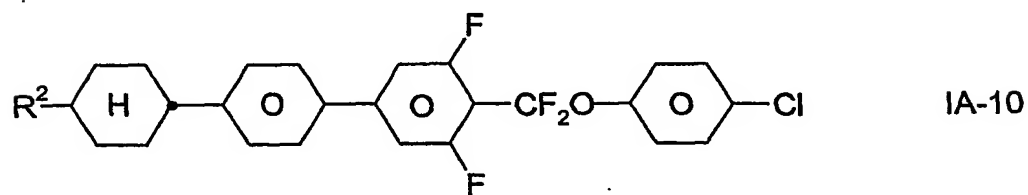
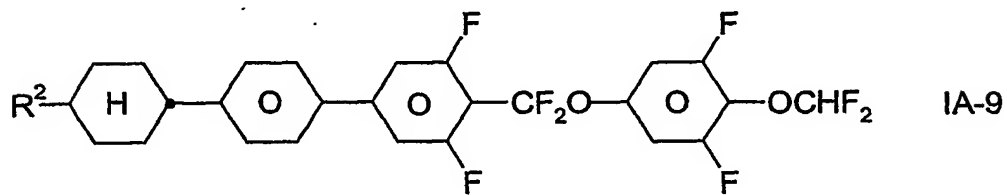
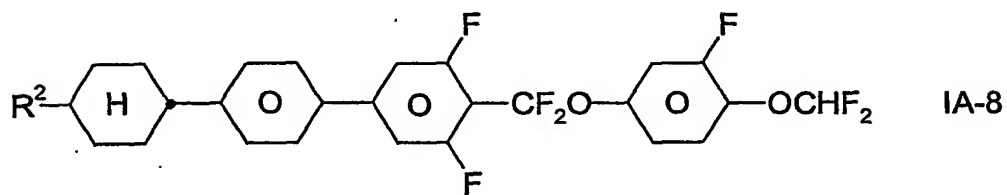
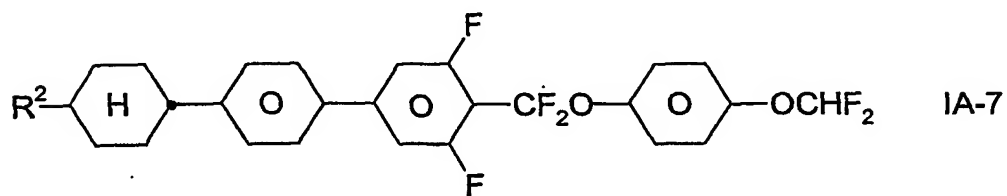
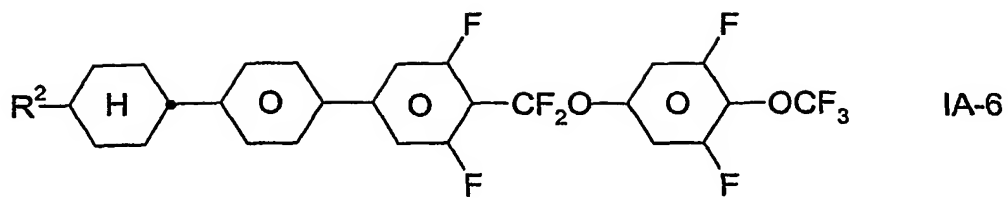


IA-5

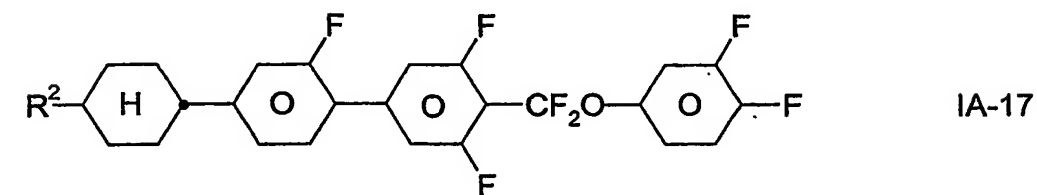
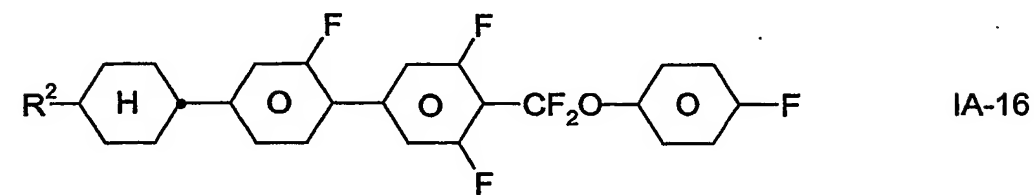
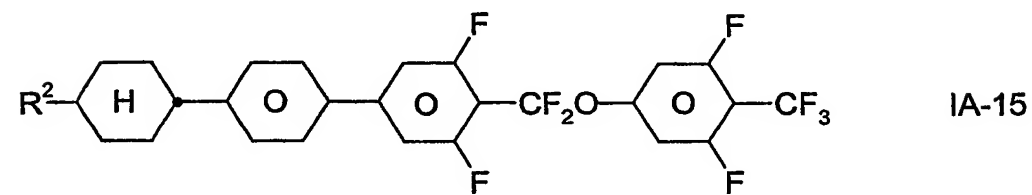
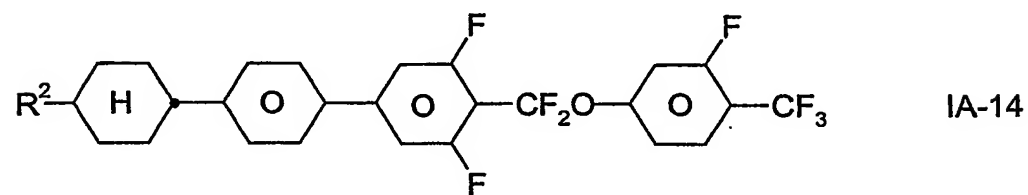
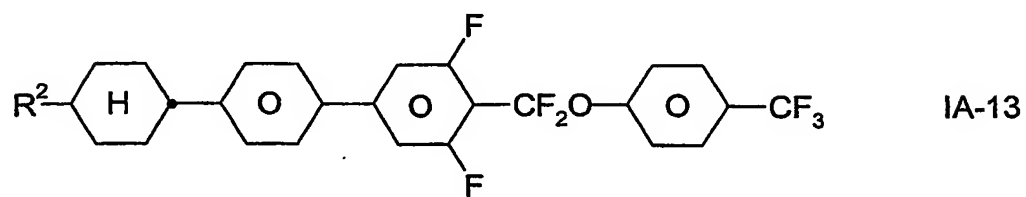
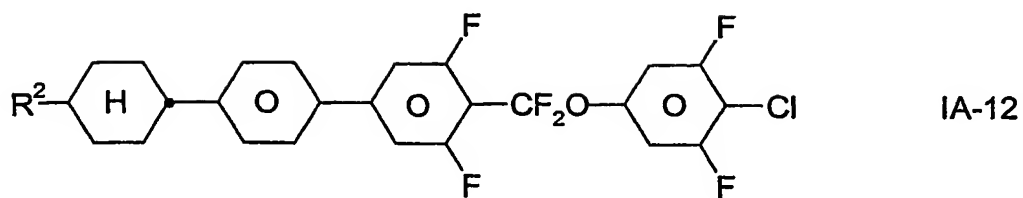
30

35

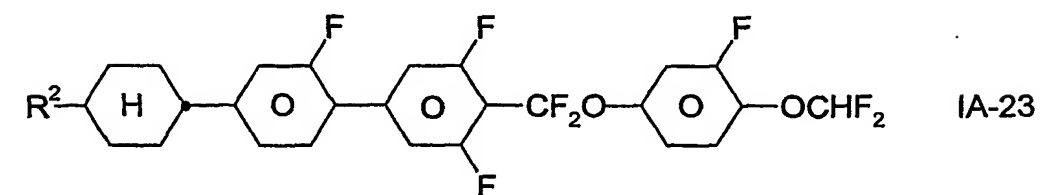
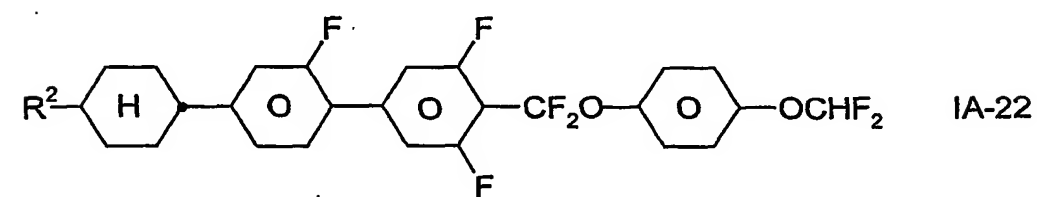
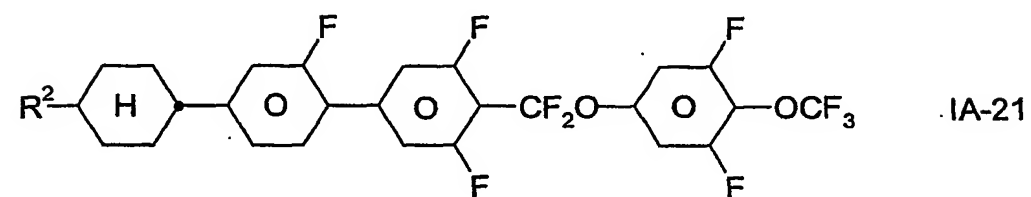
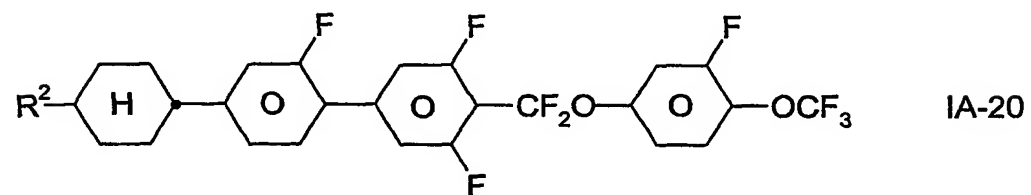
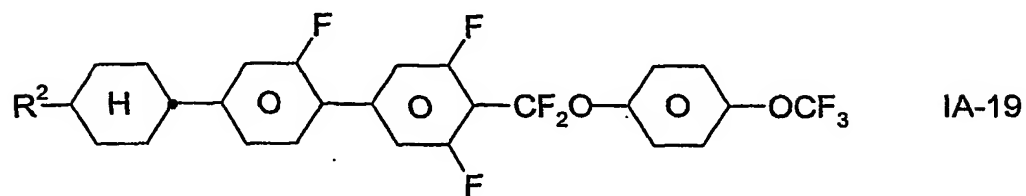
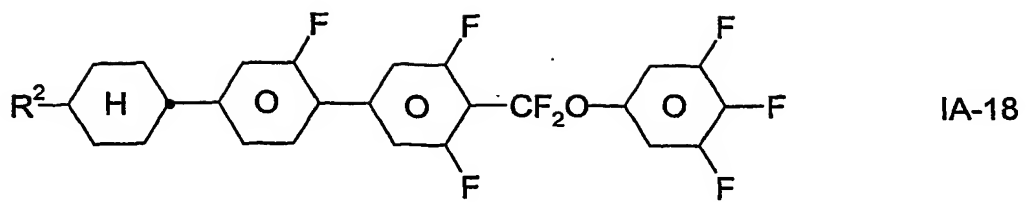
- 75 -



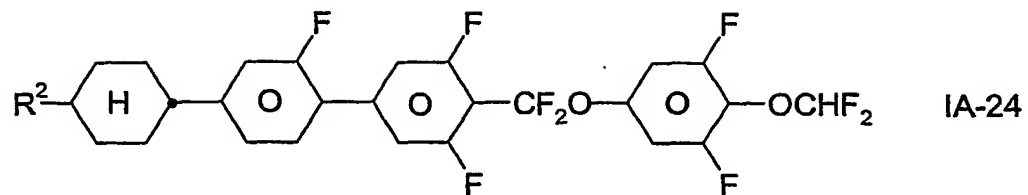
- 76 -



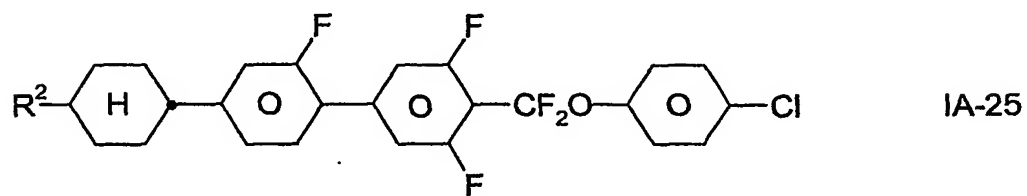
- 77 -



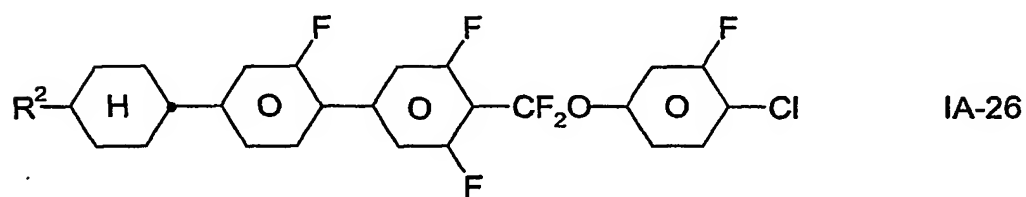
- 78 -



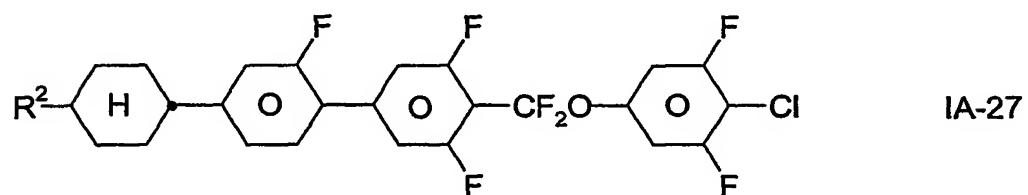
5



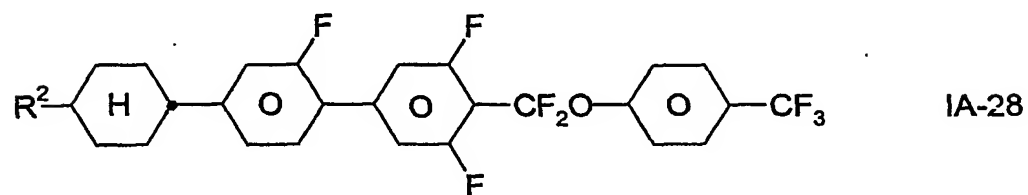
10



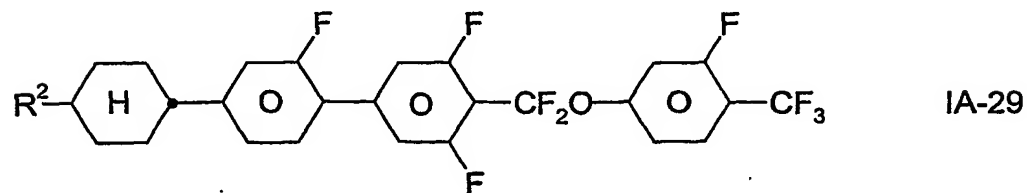
15



20



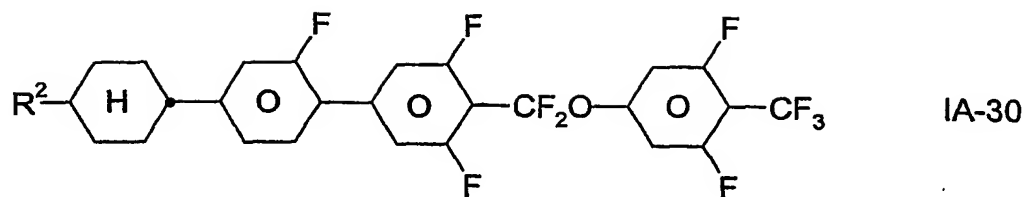
25



30

35

- 79 -



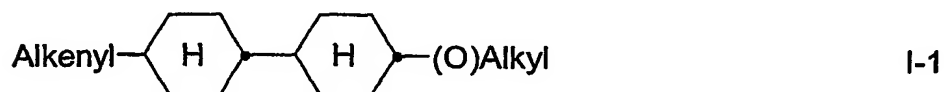
5

worin R^2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat,
enthält.

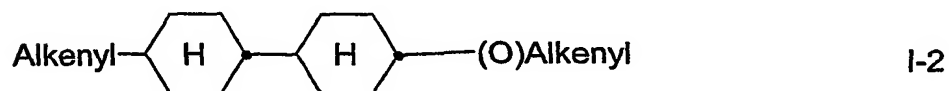
10

3. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der Formeln I-1 bis I-5:

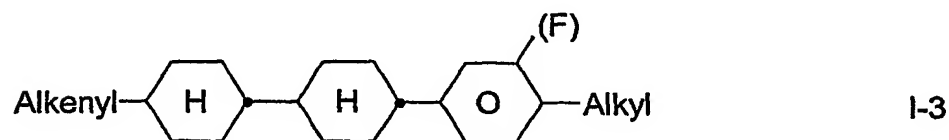
15



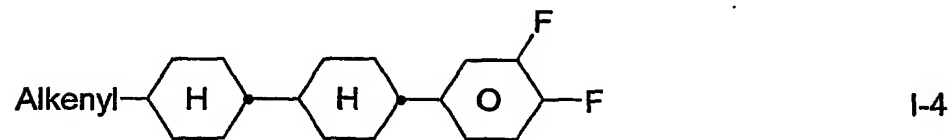
20



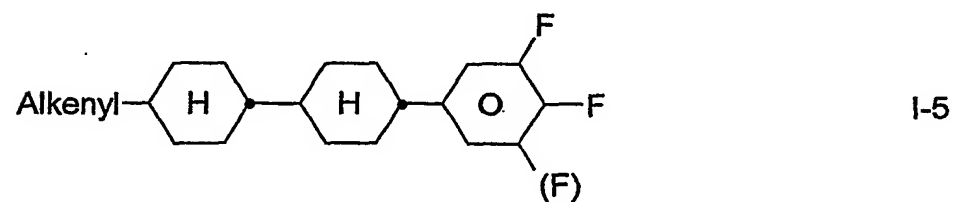
25



30



35



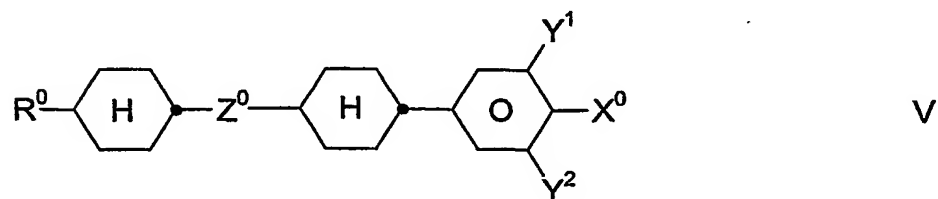
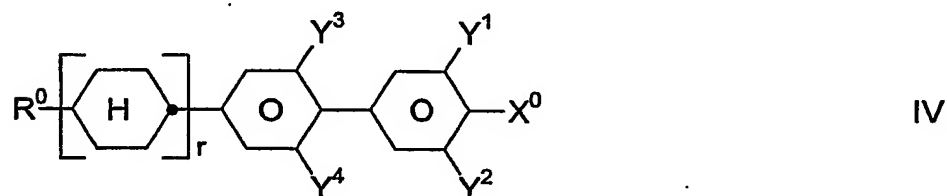
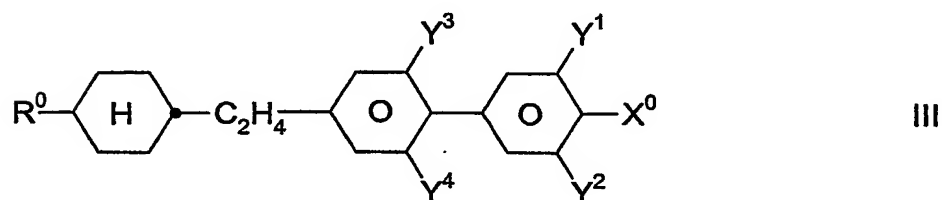
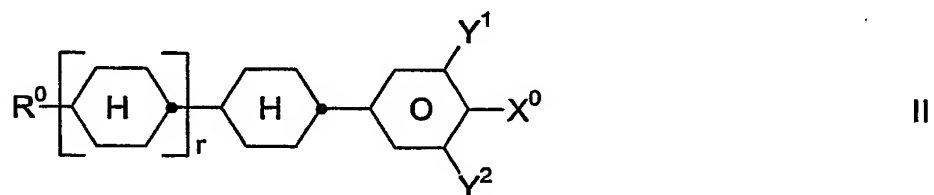
- 80 -

worin Alkenyl ein Alkenylrest mit 2 bis 8 C-Atomen und Alkyl ein geradkettiger Alkylrest mit 1-15 C-Atomen

bedeutet,

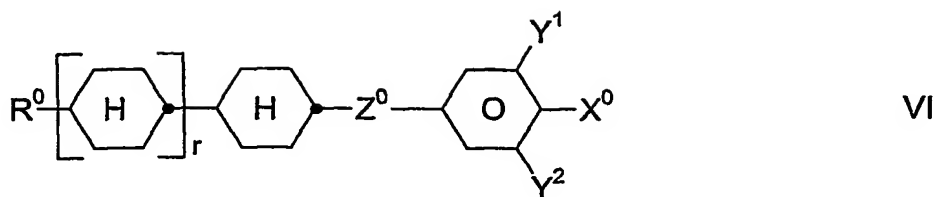
5 enthält.

4. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II, III, IV, V und VI enthält,



35

- 81 -



5

worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

R^0 H, n-Alkyl, Alkoxy, Oxaalkyl, Fluoralkyl, Alkenyloxy oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,

10

X^0 F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl, Alkenyloxy oder Alkoxy mit bis zu 6 C-Atomen,

Z^0 $-C_2F_4-$, $-CF=CF-$, $-CH=CF-$, $-CF=CH-$, $-C_2H_4-$, $-CH=CH-$, $-O(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_3O-$, $-(CH_2)_4-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-OCH_2-$ oder $-CH_2O-$,

15

Y^{1-4} jeweils unabhängig voneinander H oder F,

r 0 oder 1

20

und die Verbindung der Formel II nicht identisch ist mit der Verbindung der Formel I.

25

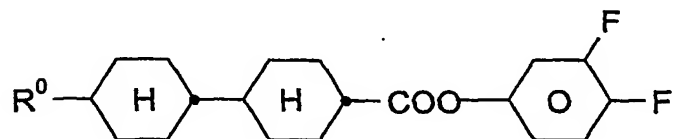
5. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formeln IA und I bis VI zusammen im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.% beträgt.

30

35

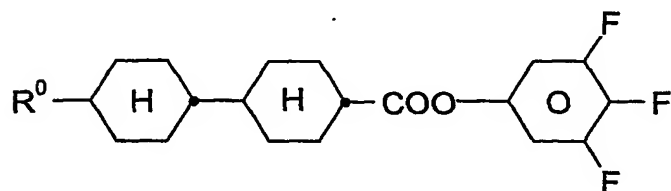
6. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formeln Ea bis Ef enthält,

5



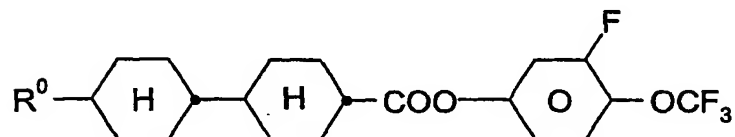
Ea

10



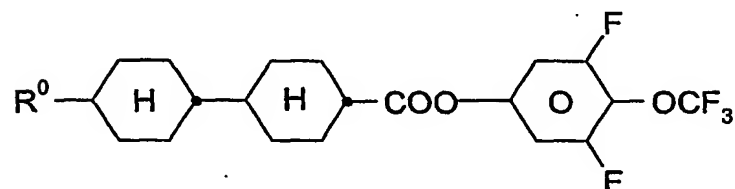
Ec

15



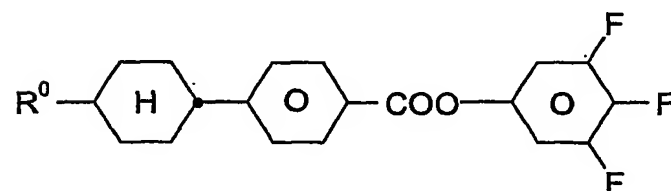
Eb

20



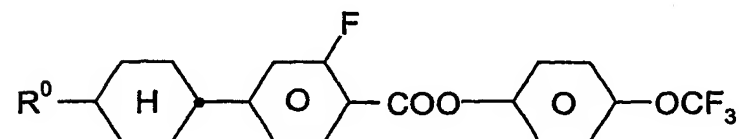
Ed

25



Ee

30

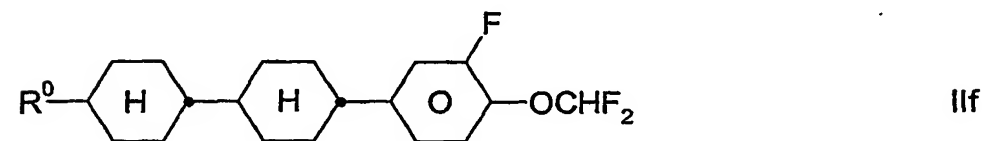
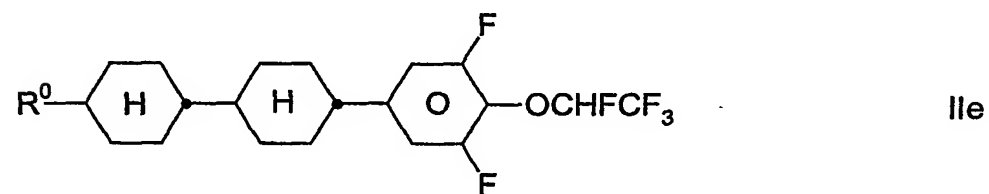
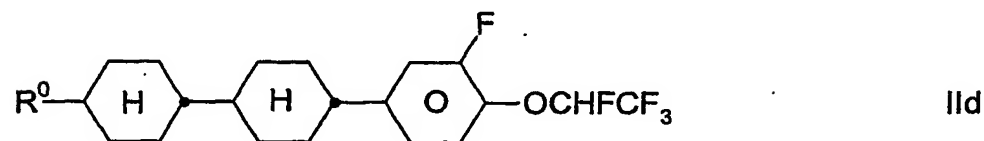
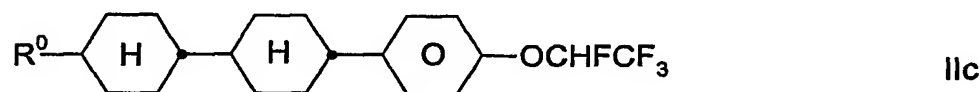
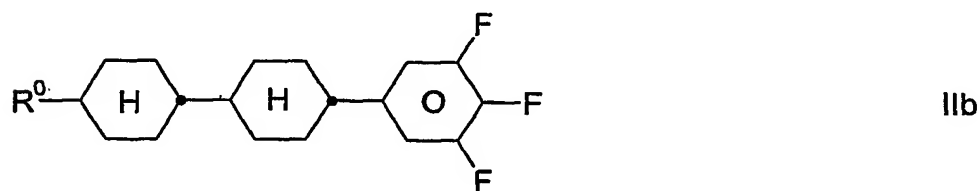
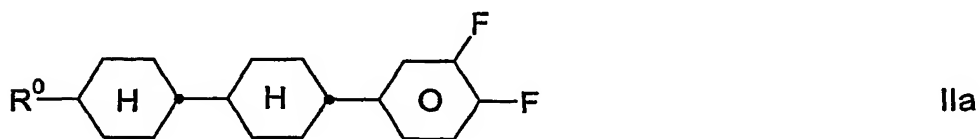


Ef

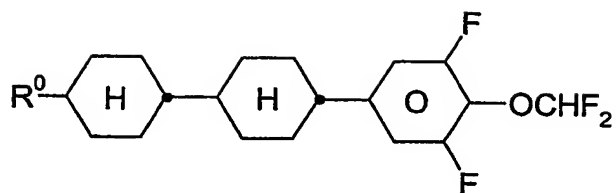
35

worin R^0 die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung hat,
enthält.

- 5 7. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen
der Formeln IIa bis IIg,



- 84 -



IIg

5

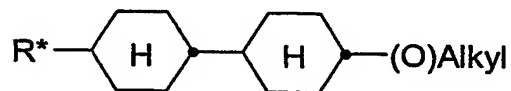
worin R^0 die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung hat,

enthält.

10

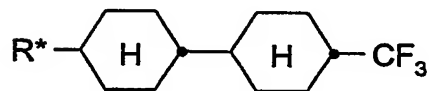
8. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der RI bis RVII,

15

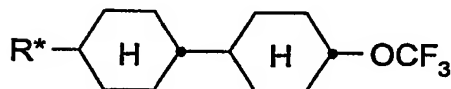


RI

20

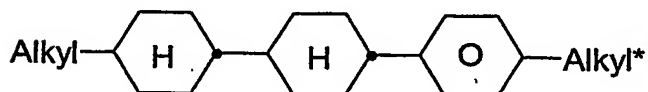


RII



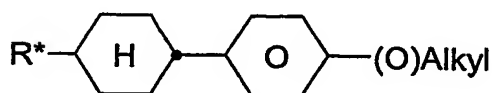
RIII

25

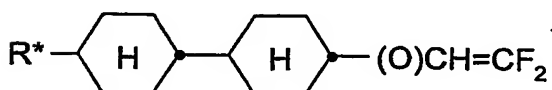


RIV

30



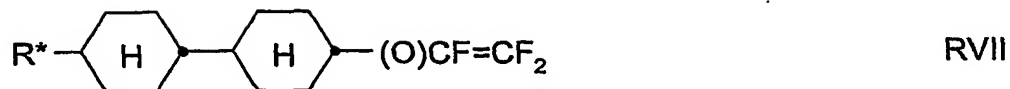
RV



RVI

35

- 85 -



worin

5 R^* n-Alkyl, Alkoxy, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyloxy mit
jeweils bis zu 9 C-Atomen, und

Alkyl oder
Alkyl* jeweils unabhängig voneinander ein geradkettiger oder
10 verzweigter Alkylrest mit 1-9 C-Atomen,

bedeuten,

enthält.

15

9. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der
Formel IA im Gesamtgemisch 5 bis 40 Gew.% beträgt.

20

10. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach Anspruch 1 für
elektrooptische Zwecke.

11. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein flüssig-
kristallines Medium nach Anspruch 1.

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K19/44 G02F1/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP 1 454 975 A (MERCK PATENT GMBH) 8 September 2004 (2004-09-08) examples M1,M2	1-11
P,X	EP 1 335 014 A (MERCK PATENT GMBH) 13 August 2003 (2003-08-13) examples M2,M3,M7-M10	1-11
P,X	EP 1 420 057 A (MERCK PATENT GMBH) 19 May 2004 (2004-05-19) examples M1,M2,M3	1-11
X	EP 1 029 842 A (CHISSO CORP) 23 August 2000 (2000-08-23) Composition example 24 Example 25 paragraph '0037!	1-11
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 2004

Date of mailing of the international search report

21/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pérez Carlon, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008628

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 302 523 A (MERCK PATENT GMBH) 16 April 2003 (2003-04-16) example	1-11
Y	DE 101 58 081 A (MERCK PATENT GMBH) 22 August 2002 (2002-08-22) example	1-11
A	EP 1 046 694 A (CHISSO CORP) 25 October 2000 (2000-10-25) cited in the application the whole document	1-11
A	EP 1 046 693 A (CHISSO CORP) 25 October 2000 (2000-10-25) cited in the application the whole document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008628

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1454975	A	08-09-2004	DE 102004008638 A1 EP 1454975 A2 JP 2004285353 A US 2004173776 A1	16-09-2004 08-09-2004 14-10-2004 09-09-2004
EP 1335014	A	13-08-2003	DE 10204790 A1 EP 1335014 A1 US 2003234384 A1	14-08-2003 13-08-2003 25-12-2003
EP 1420057	A	19-05-2004	DE 10344474 A1 EP 1420057 A1 JP 2004149775 A US 2004112275 A1	08-04-2004 19-05-2004 27-05-2004 17-06-2004
EP 1029842	A	23-08-2000	JP 3287288 B2 JP 10204016 A EP 1029842 A2 AT 212963 T DE 69705190 D1 DE 69705190 T2 DE 69710297 D1 DE 69710297 T2 EP 0844229 A1 EP 0844295 A1 JP 3531713 B2 JP 10204436 A JP 2002179606 A TW 464685 B US 6187223 B1 US 5961881 A US 6007740 A	04-06-2002 04-08-1998 23-08-2000 15-02-2002 19-07-2001 08-11-2001 21-03-2002 22-08-2002 27-05-1998 27-05-1998 31-05-2004 04-08-1998 26-06-2002 21-11-2001 13-02-2001 05-10-1999 28-12-1999
EP 1302523	A	16-04-2003	DE 10150198 A1 CN 1412274 A EP 1302523 A1 JP 2003183656 A US 2003197153 A1	24-04-2003 23-04-2003 16-04-2003 03-07-2003 23-10-2003
DE 10158081	A	22-08-2002	DE 10158081 A1 JP 2002201474 A US 2003017279 A1	22-08-2002 19-07-2002 23-01-2003
EP 1046694	A	25-10-2000	JP 2001003053 A DE 60001868 D1 EP 1046694 A1 US 6315922 B1	09-01-2001 08-05-2003 25-10-2000 13-11-2001
EP 1046693	A	25-10-2000	JP 2001003051 A DE 60000805 D1 DE 60000805 T2 EP 1046693 A1 US 6325949 B1	09-01-2001 02-01-2003 18-09-2003 25-10-2000 04-12-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008628

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K19/44 G02F1/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP 1 454 975 A (MERCK PATENT GMBH) 8. September 2004 (2004-09-08) Beispiele M1,M2	1-11
P,X	EP 1 335 014 A (MERCK PATENT GMBH) 13. August 2003 (2003-08-13) Beispiele M2,M3,M7-M10	1-11
P,X	EP 1 420 057 A (MERCK PATENT GMBH) 19. Mai 2004 (2004-05-19) Beispiele M1,M2,M3	1-11
X	EP 1 029 842 A (CHISSO CORP) 23. August 2000 (2000-08-23) Composition example 24 Example 25 Absatz '0037!	1-11

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/01/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pérez Carlon, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008628

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 302 523 A (MERCK PATENT GMBH) 16. April 2003 (2003-04-16) Beispiel	1-11
Y	DE 101 58 081 A (MERCK PATENT GMBH) 22. August 2002 (2002-08-22) Beispiel	1-11
A	EP 1 046 694 A (CHISSO CORP) 25. Oktober 2000 (2000-10-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11
A	EP 1 046 693 A (CHISSO CORP) 25. Oktober 2000 (2000-10-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008628

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1454975	A	08-09-2004	DE 102004008638 A1	16-09-2004
			EP 1454975 A2	08-09-2004
			JP 2004285353 A	14-10-2004
			US 2004173776 A1	09-09-2004
EP 1335014	A	13-08-2003	DE 10204790 A1	14-08-2003
			EP 1335014 A1	13-08-2003
			US 2003234384 A1	25-12-2003
EP 1420057	A	19-05-2004	DE 10344474 A1	08-04-2004
			EP 1420057 A1	19-05-2004
			JP 2004149775 A	27-05-2004
			US 2004112275 A1	17-06-2004
EP 1029842	A	23-08-2000	JP 3287288 B2	04-06-2002
			JP 10204016 A	04-08-1998
			EP 1029842 A2	23-08-2000
			AT 212963 T	15-02-2002
			DE 69705190 D1	19-07-2001
			DE 69705190 T2	08-11-2001
			DE 69710297 D1	21-03-2002
			DE 69710297 T2	22-08-2002
			EP 0844229 A1	27-05-1998
			EP 0844295 A1	27-05-1998
			JP 3531713 B2	31-05-2004
			JP 10204436 A	04-08-1998
			JP 2002179606 A	26-06-2002
			TW 464685 B	21-11-2001
			US 6187223 B1	13-02-2001
			US 5961881 A	05-10-1999
			US 6007740 A	28-12-1999
EP 1302523	A	16-04-2003	DE 10150198 A1	24-04-2003
			CN 1412274 A	23-04-2003
			EP 1302523 A1	16-04-2003
			JP 2003183656 A	03-07-2003
			US 2003197153 A1	23-10-2003
DE 10158081	A	22-08-2002	DE 10158081 A1	22-08-2002
			JP 2002201474 A	19-07-2002
			US 2003017279 A1	23-01-2003
EP 1046694	A	25-10-2000	JP 2001003053 A	09-01-2001
			DE 60001868 D1	08-05-2003
			EP 1046694 A1	25-10-2000
			US 6315922 B1	13-11-2001
EP 1046693	A	25-10-2000	JP 2001003051 A	09-01-2001
			DE 60000805 D1	02-01-2003
			DE 60000805 T2	18-09-2003
			EP 1046693 A1	25-10-2000
			US 6325949 B1	04-12-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.